

SÉRIE A, N° 1408

N° D'ORDRE :

2273

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges CHAMPETIER

Ingénieur E. P. C. I.

Assistant à l'Institut de Biologie physico-chimique.

1^{re} THÈSE. — COMBINAISONS D'ADDITION DE LA CELLULOSE

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Mai 1933** devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN.....

Président.

JEAN PERRIN.....

M^{me} RAMART-LUCAS.....

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

SÉRIE A, N° 1408

N° D'ORDRE :

2273

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges CHAMPETIER

Ingénieur E. P. C. I.

Assistant à l'Institut de Biologie physico-chimique.

1^{re} THÈSE. — COMBINAISONS D'ADDITION DE LA CELLULOSE

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

Mai 1933 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN..... *Président.*

JEAN PERRIN..... } *Examineurs.*

M^{me} RAMART-LUCAS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { H. LE CHATELIER. LÉON BRILLOUIN.
H. LEBESGUE. A. DEREIMS.
A. FERNBACH. ÉMILE PICARD.
A. LEDUC. RÉMY PERRIER.

	E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.
	P. JANET.....	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT...	Minéralogie.
	P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
	M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	G. URBAIN.....	Chimie générale.
	L. MARCHIS.....	Aviation.
	E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et théorie des transf.
	A. COTTON.....	Physique générale.
	J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	CHARLES FABRY...	Physique.
	R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
	CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
<i>Professeurs</i>	E. BLAISE.....	Chimie organique.
	P.-A. DANGEARD..	Botanique.
	LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
	E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
	V. AUGER.....	Chimie appliquée.
	P. WINTREBERT...	Anatomie et histologie comparées.
	O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
	EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.
	L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
	HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
	CH. JACOB.....	Géologie.
	P. PASCAL.....	Chimie minérale.
	E. ESCLANGON....	Astronomie.
	H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
	C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
	L. BLARINGHEM...	Botanique.
	A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).
	A. DENJOY.....	Mathématiques générales.
	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
	H. BEGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
	De BROGLIE.....	Théories physiques.



E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.)	FOCH.....	Méc. exp. des fluides.
A. GUILLET.....	Physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
M. GUICHARD....	Chimie minérale.	VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
A. MICHEL-LEVY	Pétrographie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	PRENANT.....	Zoologie.
M. JAVILLIER....	Chimie biologique.	P. JOB.....	Chimie générale.
ROBERT-LEVY...	Zoologie.	CHRETIEN.....	Optique appliquée.
A. DEBIERNE...	Radioactivité.	G. BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
E. DARMOIS.....	Physique.	R. COMBES.....	Sc. Natur. (P. C. N.).
G. BRUHAT.....	Physique.	GARNIER.....	Mécan. Rationnelle.
F. PICARD.....	Zool. (Ev. êtres org.)	PERES.....	Mécan. des fluides.
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
M. FRECHET....	Calcul des probab.	TOUSSAINT.....	Techn. aéronautique.
	et phys. math.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organ.	M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A MA FEMME

A MES PARENTS

A MON BEAU-PÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A LA MÉMOIRE
DU PROFESSEUR ANDRÉ JOB

Hommage de reconnaissance.

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN

*Hommage de profonde gratitude
et d'affection respectueuse.*

Au début de cet exposé, je suis heureux d'exprimer à M. le Professeur G. Urbain, Membre de l'Institut, ma profonde gratitude. J'ai toujours bénéficié au cours de ce travail, entrepris sur ses conseils, de son esprit critique, de ses encouragements et de sa confiance qui m'ont aidé à surmonter les difficultés inhérentes à un sujet très controversé.

Ce travail a été commencé à l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Paris ; il a été continué à l'Institut de Biologie Physico-Chimique (Fondation Edmond de Rothschild). J'ai trouvé dans ce milieu de haute culture scientifique les plus larges moyens matériels. Je tiens à en remercier M. Jean Perrin, Membre de l'Institut, M. André Mayer, Professeur au Collège de France et M. Pierre Girard, Administrateur de l'Institut de Biologie physico-chimique.

Je remercie également M. l'Inspecteur Général Desmairoux, Directeur du Laboratoire Central des Poudres, dont la bibliographie sur la Cellulose m'a été du plus précieux secours.

COMBINAISONS D'ADDITION DE LA CELLULOSE

Par M. GEORGES CHAMPETIER

Ingénieur E. P. C. I.

Assistant à l'Institut de Biologie Physico-Chimique.

INTRODUCTION

Par suite de son importance considérable au triple point de vue économique, biologique et chimique, la cellulose a fourni matière à un nombre considérable de travaux.

C'est certainement un des corps naturels qui ont été le plus étudiés.

Malgré cela, la somme de nos connaissances théoriques sur la cellulose est assez faible. Du point de vue industriel, l'étude de la cellulose et de ses dérivés a été effectuée avec un but purement objectif, ce qui a conduit à de très importants résultats pratiques, mais du point de vue théorique, les conclusions certaines ne sont qu'en très petit nombre.

En particulier, la constitution de la cellulose est loin d'être connue avec certitude. Les opinions les plus diverses s'affrontent sur des bases plus ou moins sûres, et, si un grand nombre de résultats expérimentaux demeurent, leur interprétation donne lieu le plus souvent à des hypothèses discutées.

Les travaux sur la cellulose, qui se sont limités pendant plus de cinquante ans à des études de préparations de dérivés ou de produits de dégradation, ont reçu, dans ces dix

dernières années une impulsion nouvelle à la suite de l'utilisation des diagrammes de diffraction de rayons X.

Les résultats obtenus donnent des renseignements certains sur les dimensions du groupement fondamental $C^6H^{10}O^5$ de la cellulose, ainsi que sur sa position dans la fibre; le problème de la détermination de la constitution de la cellulose a, ainsi, pu être repris; dès à présent des résultats très encourageants ont été obtenus.

Mais, après ce nouvel essor, l'étude de la constitution de la cellulose se trouve à nouveau arrêtée par suite de l'imperfection de la technique de diffraction des rayons X.

La recherche des produits d'hydrolyse de la cellulose a fourni, de son côté, des résultats très importants sur le mode d'enchaînement des groupes glucose; la préparation des dérivés de substitution de la cellulose a donné des renseignements sur les caractères fonctionnels de ces groupes; une classe de composés cellulosiques a cependant été relativement peu étudiée; celle des dérivés d'addition de la cellulose.

La cellulose, comme tous les glucides, fournit un nombre considérable de dérivés d'addition, mais seules les alcalicelluloses, par suite de leur importance industrielle, ont fait l'objet de travaux systématiques. Les combinaisons d'addition de la cellulose méritent cependant une attention particulière; leur formation s'effectue par introduction des réactifs entre les files de groupes glucose; il y a, peut-être, par l'étude de ces combinaisons lâches un moyen d'atteindre et de définir la nature des liaisons latérales entre les files de restes glucose. Ainsi se trouverait abordé un problème qui a suscité tant de discussions dans ces dernières années.

Le présent travail, qui traite de quelques combinaisons d'addition de la cellulose avec la soude, l'eau et l'acide orthophosphorique, a été divisé en deux parties :

après une revue rapide des résultats acquis dans ces dernières années sur la constitution de la cellulose, la *première*

partie se rapporte à des résultats expérimentaux obtenus par application d'une méthode physico-chimique indépendamment de toute hypothèse,

dans une *deuxième partie*, les résultats expérimentaux sont confrontés avec ceux déduits de l'interprétation des diagrammes de diffraction de rayons X. Pour terminer, un essai est tenté en vue de l'établissement de la constitution des dérivés d'addition de la cellulose.

LA DÉFINITION DE LA CELLULOSE

Il est d'usage au début de toute étude de définir la substance sur laquelle les travaux vont être effectués. D'ordinaire, en Chimie Minérale, aussi bien qu'en Chimie Organique, cette définition est faite à l'aide d'un certain nombre de constantes physiques, ainsi que par certains caractères tant physiques que chimiques.

Pour celui qui aborde une étude sur la cellulose le problème se pose d'une toute autre manière. Le corps étudié se présente non seulement sous un aspect différent suivant son origine, mais encore son comportement vis-à-vis de certains réactifs chimiques peut paraître variable.

Les végétaux, certains animaux marins, les membranes développées par certaines bactéries renferment un constituant — la cellulose — de formule brute $(C^6H^{10}O^5)^n$ et de propriétés chimiques constantes, mais dont les propriétés physiques, ainsi que la résistance aux agents physiques et mécaniques, diffèrent considérablement suivant l'origine.

C'est ainsi que les premiers chercheurs hésitèrent avant d'identifier la cellulose de coton et la cellulose extraite de la tunique des *Tuniciers*. Cette cellulose animale, qui reçut à l'origine le nom de « tunicine », présente, en effet, vis-à-vis des agents chimiques, une passivité bien supérieure à celle

de la cellulose végétale. Berthelot (1) signale sa résistance exceptionnelle au fluorure de bore, qui, cependant, carbonise immédiatement le papier-filtre ou le coton hydrophile. De même les celluloses de coton et de ramie se nitrent avec une facilité remarquable alors que la cellulose animale et la cellulose de bactérie (2) peuvent séjourner dans un mélange nitrant énergique sans subir une nitration appréciable.

Il peut être, en conséquence, utile de rappeler l'ensemble des caractères qui conduisent à considérer la cellulose comme une espèce chimique définie, quelle que soit son origine.

Il est, en outre, indispensable de se souvenir que, sauf de très rares exceptions — tel le cas des linters de coton qui sont constitués par de la cellulose à peu près pure —, la cellulose se trouve le plus souvent associée, à l'état naturel, à des corps variés — lignine, hémicelluloses, hexosanes, pentosanes, résines, matières minérales, substances pectiques, etc. De ce fait, et par suite de son insolubilité et de sa non-volatilité, la cellulose se présente comme un *résidu* ayant résisté à l'action d'un certain nombre de réactifs, tels que les lessives alcalines, l'eau de chlore ou les hypochlorites, les bisulfites, etc. Enfin la plupart des traitements que subit la cellulose ne peuvent que l'altérer.

Il ne faut encore pas oublier que la cellulose possède une structure propre, due à son origine, qui se conserve dans le plus grand nombre des réactions qu'elle subit, et que cela peut induire en erreur lors de l'interprétation des expériences.

Jusqu'à ces dernières années, la définition de la cellulose reposait sur un ensemble de caractères chimiques ainsi que sur l'étude des propriétés de ses dérivés et de ses produits de dégradation. Depuis les travaux de Sponsler et Dore (3) ainsi que ceux de Polanyi, Herzog (4), Andress (5), Meyer et Mark (6), il est également possible de définir la cellulose par un certain nombre de caractères physiques, ou plus par-

ticulièrément cristallographiques, qui sont d'un emploi commode dans un laboratoire outillé pour l'obtention des diagrammes de diffraction de rayons X.

La définition chimique de la cellulose.

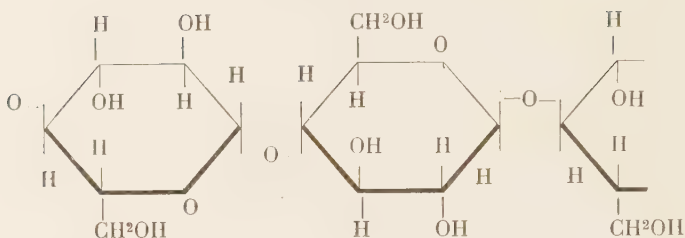
Il est à peine utile de rappeler que la cellulose est une substance se rattachant au groupe des sucres et répondant à la formule brute $(C^6H^{10}O^5)^n$.

L'hydrolyse de la cellulose conduit quantitativement au glucose; mais il est possible, en effectuant la dégradation par l'acide sulfurique et l'anhydride acétique, d'obtenir un diholoside : le cellobiose, avec un rendement voisin de 40 o/o. Par hydrolyse ménagée de la cellulose, M. G. Bertrand et Mlle Benoist (7) ont pu également obtenir un cellotriose, le procellose, et il a même été possible d'isoler récemment un cellotétrose et un cellohexose (8) (9).

La cellulose semble donc résulter de l'enchaînement d'un certain nombre de molécules de glucose avec élimination d'eau. Autrement dit, la cellulose semble formée par une longue chaîne de groupes hexose $C^6H^{10}O^5$, dérivés du glucose par perte d'une molécule d'eau.

D'ailleurs, la cellulose renferme, par groupe hexose, trois oxhydriles libres susceptibles d'être éthérifiés ou estérifiés pour donner des dérivés tels que la triméthylcellulose ou la triacétylcellulose.

L'hydrolyse de la triméthylcellulose conduit au 2, 3, 6 triméthylglucose, ce qui fixe les positions d'enchaînement des groupes hexose et permet en accord avec les résultats précédents de considérer la cellulose comme un polyholoside de formule développée :



Fragment de chaîne cellulosique.

On a beaucoup discuté pour savoir si les chaînes de groupes hexose étaient ouvertes ou fermées. En fait, les celluloses les plus pures présentent toujours un léger pouvoir réducteur qu'il est possible d'attribuer à des bouts de chaînes porteurs de fonctions aldéhydiques, mais qui peut être également dû à des impuretés réductrices adsorbées par la cellulose.

La détermination du nombre de groupes hexose liés en chaînes a été tentée par de nombreux auteurs à l'aide des moyens les plus divers. Les résultats les plus récents ont été obtenus par Haworth et ses collaborateurs (10) qui ont réussi la séparation quantitative des produits d'hydrolyse de la triméthylcellulose. La quantité de 2, 3, 4, 6-tétraméthylglucose recueilli à côté du 2, 3, 6-triméthylglucose laisse prévoir que le nombre de groupes hexose enchainés est de l'ordre de 100 à 200. Il est à noter que ce nombre correspond sensiblement à celui que l'on peut tirer des mesures de viscosité, de diffusion ou de pression osmotique ainsi que de la détermination du pouvoir réducteur des celluloses par l'indice d'iode (11), ce qui tend à faire admettre pour la cellulose une structure en longues chaînes non fermées sur elles-mêmes.

L'identité cristallographique des celluloses.

La cellulose donne des diagrammes de diffraction de rayons X ainsi que le ferait une substance cristallisée. Le plus souvent, surtout après traitement, la cellulose fournit un diagramme formé de cercles rappelant celui d'une poudre cristalline. Cependant certaines fibres naturelles, le coton Jumel par exemple, donnent des diagrammes où certains cercles se résorbent en croissants plus ou moins développés, et, quelques fibres, comme la ramie, déterminent un diagramme de taches rappelant celui fourni par un cristal tournant autour d'un de ses axes.

Ces derniers diagrammes sont connus sous le nom de « diagrammes de fibres ».

Disons immédiatement que quel que soit l'aspect du diagramme, c'est-à-dire quelle que soit l'origine de la cellulose, les angles de diffraction sont constants. Autrement dit, le système cristallin et les paramètres de toutes les celluloses sont identiques; seule l'orientation des cristallites constituant les fibres est variable. Les cristallites sont disposés suivant des spirales dans le coton, ils sont tous orientés presque parallèlement à la direction de fibre dans la ramie; dans ce dernier cas l'orientation autour de cette direction commune est seule variable, ce qui donne au diagramme l'aspect d'un roentgénogramme de cristal tournant.

On trouvera dans le tableau suivant quelques mesures, à ajouter à beaucoup d'autres, d'angles de diffraction fournis par des celluloses d'origine peu commune qu'il m'a été donné d'étudier; leur constance remarquable montre bien qu'il s'agit d'une identité cristallographique indiscutable (¹).

(¹) La cellulose de chêne fossilisé m'a été donnée par M. le Professeur Lebeau de la Faculté de Pharmacie, les Tuniciers m'ont été adressés par les stations biologiques de Roscoff et de Tamaris. Je renouvelle ici mes plus vifs remerciements à M. le Professeur Lebeau et à MM. les Directeurs des Stations précitées.

TABLEAU I

*Angles d'interférence pour quelques celluloses
(Raies K_{α} et K_{β} du cuivre).*

Variété de cellulose	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
Ramie	7°28'	8°17'	10°21'	11°27'	17°28'
Coton linters	7°25'	8°15'	10°18'	11°30'	17°20'
Membrane d' <i>Acetobacter xylinum</i> développée sur {	glycérine	7°28'	8°17'	10°23'	11°35'
	sorbite	7°28'	8°17'	10°25'	11°40'
	α -gluco-hep- tite.	7°28'	8°20'	10°30'	11°40'
	<i>Polycarpa</i> <i>varians</i>	7°16'	8°15'	10°18'	11°40'
	<i>Ascidia men- tula</i>	7°16'	8°17'	10°18'	11°30'
Tunicine {	<i>Phallusia</i> <i>mamillata</i>	7°16'	8°17'	10°18'	11°35'
Cellulose de chêne fossilisé de la Brière.	7°28'	8°15'	10°55'		17°10'

Cette identité cristallographique se retrouve pour les dérivés de la cellulose, et, en particulier, pour une autre forme cristallographique : la cellulose mercerisée résultant, par exemple, de l'action des solutions alcalines concentrées sur la cellulose ordinaire.

La constitution de la cellulose.

Les diagrammes de fibres de ramie permettent de calculer les dimensions de la maille cristallographique élémentaire de la cellulose. En particulier, la dimension de la maille parallèle à la direction de fibre ressort immédiatement, et *sans aucune hypothèse*, de l'examen des diagrammes, par leur simple assimilation à un diagramme de cristal tournant.

Cette dimension, $b = 10,28 \text{ \AA}$, correspond exactement à la longueur d'un modèle de cellobiose construit avec des atomes de carbone, et d'oxygène de dimensions respectives

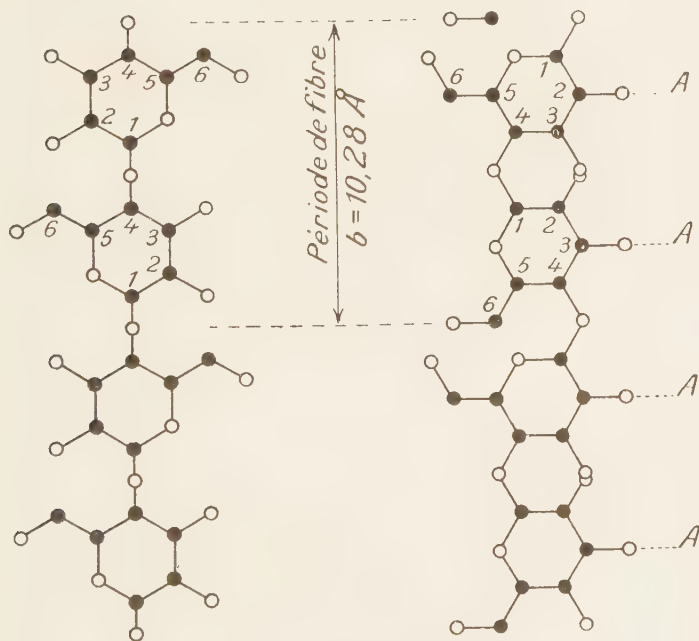
1,54 et 1,2 Å, données par les études aux rayons X d'autres corps, tels que le diamant, les acides gras, la calcite, etc. Ainsi, se trouvent confirmées les données chimiques obtenues par la dégradation hydrolytique de la cellulose.



Glucopyranose plan
(avec tension).



Glucopyranose « trans »
(sans tension).



● Centres des atomes de Carbone
○ Centres des atomes d'Oxygène

Fig. 1. — Chaines celluloses.
Suivant Meyer et Mark Suivant Haworth
(groupes glucopyranose plans). (groupes glucopyranose
« trans sans tension »).

Cependant à ce sujet deux modèles types de cellobiose peuvent être utilisés, satisfaisant sensiblement à la longueur de $10,28 \text{ \AA}$; l'un, dû à Meyer et Mark (6), est construit avec des cycles glucopyranose plans, l'autre, dû à Haworth (12), fait intervenir des cycles glucopyranose « sans tension », c'est-à-dire dans lesquels l'angle tétraédrique ($109^{\circ}28'$) des valences du carbone est conservé. Ce dernier modèle a, en outre, l'avantage de lier les atomes d'oxygène sous un angle de valences voisin de l'angle tétraédrique et sensiblement égal à l'angle des valences de l'atome d'oxygène dans la molécule d'eau (110°) (calculé à l'aide des mesures de moments électriques).

Le modèle de Haworth, outre les possibilités de constitutions diverses qu'il permet d'entrevoir, grâce à l'utilisation comme chaînons de cycles β -glucopyranose sans tension « cis » ou « trans » — permet d'obtenir divers modèles de cellulose dont un particulièrement compact formé à l'aide de cycles « trans sans tension ». L'utilisation de ce dernier modèle de chaînon permet, également, de réaliser à volonté des chaînes cellulosiques droites ou repliées sur elles-mêmes, ouvertes ou fermées (fig. 1).

En résumé, et quel que soit le modèle de cellobiose envisagé, la cellulose se présente comme formée par un assemblage de longues chaînes de groupes glucopyranose. Ces groupes glucose sont unis les uns aux autres dans le sens de la chaîne, au nombre minimum de 100 à 200, par des liaisons ordinaires du type de celles que l'on rencontre dans tous les composés de la chimie organique. Les chaînes seraient, à leur tour, unies latéralement, au nombre d'une cinquantaine, et maintenues en un assemblage régulier par des liaisons plus lâches sur la nature desquelles les discussions sont actuellement ouvertes.

C'est cet assemblage régulier, analogue à celui des cristaux, et désigné sous le nom de cristallite, qui est responsable des phénomènes de diffraction des rayons X par la cellulose.

Les réactions de la cellulose.

D'après ce qui vient d'être dit les réactions de la cellulose tiendront donc, à la fois, de la nature du chaînon et de la nature de la chaîne.

En premier lieu, les réactions chimiques de la cellulose seront celles du chaînon glucose porteur de trois oxhydriles alcooliques. Ainsi la cellulose nitrée *au maximum*, la cellulose méthylée *au maximum* sont des substances *définies*, au degré de polymérisation près, et répondant aux formules respectives :



mais à côté de ces dérivés, qui résultent de la saturation des trois oxhydriles de tous les chaînons glucose, il peut en exister d'autres, *n'ayant plus le caractère de substances définies*, ne correspondant qu'à la saturation de certains oxhydriles pris au hasard et différant lorsque l'on passe d'une chaîne à la chaîne voisine.

Les réactions donnant des dérivés de ce dernier type sont connues sous le nom de « réactions topochimiques ». Elles ont une importance considérable ; elles se traduisent sur les diagrammes de diffraction de rayons X des dérivés de la cellulose qui les fournissent par le fait que certaines taches de diffraction deviennent d'autant plus floues que la formule brute du composé étudié s'écarte plus de celle qui correspond à la saturation de tous les oxhydriles des chaînes (35).

Les réactions topochimiques sont encore relativement peu étudiées, mais il faut les avoir présentes à l'esprit pour éviter certaines confusions.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

LES MÉTHODES D'ÉTUDES ANTÉRIEURES DES COMBINAISONS D'ADDITION DE LA CELLULOSE

Les premières combinaisons d'addition de la cellulose qui ont été étudiées sont celles qui résultent de l'action des solutions aqueuses des bases alcalines, de concentrations convenables, sur la cellulose : ce sont les combinaisons connues sous le nom d'alcalicelluloses (13) (14).

Depuis, divers auteurs ont montré que la cellulose peut également fixer les bases organiques (15), les acides azotique (16) et perchlorique (17), les sulfocyanures alcalins (18), etc. Mais, dès l'origine de ces recherches, le problème s'est posé de déterminer si les produits obtenus sont de simples composés d'adsorption ou bien de véritables combinaisons définies.

En fait, la détermination de la formule et de la constitution des combinaisons de ce genre se heurte à une première difficulté : ces combinaisons ne sont généralement pas isolables. Elles prennent naissance au sein des solutions des corps additionnés et ne se maintiennent inaltérées qu'en présence d'un excès d'eaux-mères, dans des limites de concentration le plus souvent assez étroites.

Les méthodes qui ont été utilisées méritent une étude assez approfondie pour reconnaître les critiques auxquelles elles donnent prise et, par cela, comprendre pourquoi les résultats qu'elles fournissent ne concordent souvent pas.

Isolement de la combinaison d'addition.

C'est la première méthode en date. Elle a été utilisée dans le cas des alcalicelluloses ; la cellulose est traitée par une solution de soude à 150 g. par litre environ, puis lavée à l'alcool pour éliminer l'alcali en excès. Le produit obtenu répond à la formule $2C^6H^{10}O^5.HONa$ (14).

Cette méthode serait de beaucoup la meilleure si elle n'était pas sujette à de sérieuses critiques. Le lavage à l'alcool se heurte, en effet, à un double écueil : il peut, en premier lieu, déterminer la précipitation d'un excès de soude sur la cellulose, par suite de la différence de solubilité de cette base dans l'eau et dans l'alcool ; en second lieu, il risque de détruire la combinaison sodique, par enlèvement de soude, ou bien de la déshydrater. Il est de plus très difficile de choisir le moment où les lavages à l'alcool doivent être interrompus, alors que l'alcalicellulose est débarrassée de l'excès de soude des eaux-mères, mais cependant inaltérée.

En particulier, Rassow et Wolf, Rassow et Wadewitz (19) ont constaté que si les lavages à l'alcool sont arrêtés alors que celui-ci cesse d'être alcalin à la phénol-phtaléine, l'alcalicellulose isolée répond à la formule $C^6H^{10}O^5.HONa$. Par contre, en poussant les lavages jusqu'à ce que l'alcool cesse d'être alcalin au jaune d'alizarine, l'alcalicellulose restante répond bien à la formule $2C^6H^{10}O^5.HONa$.

On voit donc l'incertitude de la méthode d'analyse directe qui possède, en outre, l'inconvénient d'être d'une technique délicate, par suite de la série prolongée de lavages à l'alcool qui doivent être effectués à l'abri de l'humidité et du gaz carbonique.

La méthode indirecte de Vieweg.

Les difficultés présentées par la méthode d'étude directe des alcalicelluloses incitèrent Vieweg (20) à déterminer la

quantité de soude fixée par la cellulose par une méthode indirecte, ne nécessitant pas l'isolement de l'alcalicellulose.

Le procédé consiste à déterminer la variation de la concentration de la solution de soude après action sur un poids connu de cellulose. Il a permis à Vieweg de tracer la courbe de fixation de la soude par la cellulose en fonction de la concentration.

Cette méthode a été reprise avec diverses modifications par de nombreux auteurs (15) (22) qui ont également conclu à l'existence d'une alcalicellulose de formule $2C^6H^{10}O^5 \cdot HONa$ prenant naissance dans les solutions de soude de concentration voisine de 150 g. par litre. Elle a également permis de prévoir l'existence d'une autre alcalicellulose, $C^6H^{10}O^5 \cdot HONa$, ainsi que l'existence de nombreuses combinaisons d'addition avec la potasse, la lithine (15) (21), les bases organiques (15) (58), etc.

La méthode de Vieweg prête cependant aussi à diverses critiques :

1^o Elle ne peut donner de résultats suffisamment précis que pour les solutions salines relativement peu concentrées. Dans les solutions concentrées, la quantité de corps fixé par la cellulose se trouve alors déterminée par la différence de deux grands nombres et, par suite, manque totalement de précision.

2^o Elle risque, en outre, de ne pas donner la quantité de corps réellement fixé par la cellulose, si la combinaison formée contient, une certaine quantité d'eau d'hydratation.

Les autres méthodes.

Un grand nombre d'autres méthodes ont été proposées, surtout à propos de l'étude des alcalicelluloses (23) (24) (25) (27); la formation de combinaisons a été déterminée à l'aide des mesures de gonflement des fibres cellulosiques dans les solutions sodiques (26); l'absorption de la soude

par la cellulose a été traitée comme un équilibre de Donnan (28) (29). Mais ce n'est que dans les travaux de d'Ans et Jeager (32) et de O. Schwarzkopf (30) (31) que l'on trouve la préoccupation de traiter l'étude complète du système cellulose-soude-eau et de discuter la possibilité de formation d'une combinaison anhydre ou d'une combinaison hydratée de la cellulose et de la soude.

Je reviendrai, par la suite, sur la méthode de O. Schwarzkopf (30) (31) qui présente un point de départ commun avec celle qui a été utilisée dans le présent travail.

Enfin, récemment, l'étude des diagrammes de diffraction de rayons X a donné des résultats très intéressants. Le diagramme de diffraction de la combinaison à étudier est effectué en enfermant un faisceau de fibres de ramie imprégnées de la solution du réactif dans un petit tube de verre à parois minces, ou bien encore en arrosant continuellement la fibre de ramie par le réactif pendant la durée de l'exposition aux rayons X.

Cette méthode a permis à G. v. Susich et Wolf (33) ainsi qu'à K. Hess et C. Trogus (34) de montrer l'existence d'au moins deux alcalicelluloses : l'une ayant pour domaine d'existence les solutions de soude de concentration inférieure à 19 o/o, l'autre les solutions de soude de concentration supérieure à 21 o/o. Elle a également servi à l'étude des combinaisons d'addition avec les acides azotique et perchlorique, les bases organiques et les sulfocyanures alcalins.

Cependant, s'il est incontestable que les diagrammes de diffraction de rayons X ont donné des résultats indiscutables dans l'étude des corps minéraux, la plus grande prudence doit être observée à leur égard pour l'étude de substances biologiques, telles que la cellulose, qui fournissent, toute proportion gardée, peu de détails d'une netteté le plus souvent douteuse.

La cellulose subit en particulier un gonflement important et variable dans les solutions salines de concentrations dif-

férentes ; ce gonflement peut altérer la netteté de certaines taches de diffraction et amener des perturbations dans les diagrammes, aussi l'examen aux rayons X est effectué le plus souvent en employant des fibres sous tension ; le mode opératoire employé a, en outre, pour conséquence que l'on est assez difficilement maître de la concentration des réactifs en cours d'exposition. Il est, de plus, difficile dans certains cas d'assurer une action uniforme de ces réactifs sur la fibre.

Ce sont des raisons qui font que, sans nier l'importance des résultats obtenus à l'aide des rayons X, il faut être cependant assez réservé sur leur interprétation. Ils ne peuvent servir actuellement, dans le cas des combinaisons de la cellulose, qu'à prévoir des composés possibles dont l'existence doit être obligatoirement confirmée par une autre méthode.

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET PRODUITS UTILISÉS

Détermination de la formule des combinaisons étudiées.

Les objections qu'il est possible de faire aux méthodes qui ont été exposées dans le chapitre précédent conduisaient à étudier la mise au point d'une nouvelle technique permettant de déterminer la formule des combinaisons d'addition possibles sans qu'il soit nécessaire de les isoler.

Comme la cellulose naturelle ne présente pas toujours une homogénéité parfaite de texture, ce qui gêne l'action uniforme des réactifs, il était intéressant en outre de choisir une méthode qui permette de se faire une idée de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales et, par cela, de lever des incertitudes dans le cas où il pourrait y avoir des doutes dans l'interprétation des résultats,

Une méthode de choix répondant à ces conditions et qui a été employée avec succès dans le cas des systèmes ternaires minéraux est la méthode classique connue sous le nom de « méthode des restes » de Schreinemakers (36).

C'est cette méthode que j'ai essayé d'appliquer à l'étude des combinaisons d'addition de la cellulose en tenant compte de la différence de nature des composés étudiés.

Il est inutile de revenir ici sur les bases et l'utilisation de cette méthode qui se trouve exposée dans tous les traités classiques. Il suffit de dire qu'elle consiste à analyser, d'une part, la solution saturée dans laquelle a pris naissance le sel double à étudier, d'autre part une série de prélèvements du sel double imprégné d'une quantité décroissante des eaux-

mères dans lesquelles il s'est formé. Les résultats analytiques sont généralement traduits sur un diagramme triangulaire; les points représentant la composition de la solution saturée et des prélèvements successifs de cristaux imprégnés d'eaux-mères se placent en ligne droite, pour une concentration initiale donnée. En répétant ces expériences pour d'autres concentrations des solutions initiales, on obtient un faisceau de droites qui, dans certains domaines, concourent en des points dont les coordonnées fixent la composition des sels doubles qui prennent naissance.

Telle que, la méthode des restes ne peut pas être appliquée à l'étude des combinaisons d'addition de la cellulose. En premier lieu ces combinaisons ne se forment pas à partir d'une solution des constituants. Ce sont des composés insolubles, ou tout au moins dont une très faible quantité se trouve dispersée, à l'état colloïdal vraisemblablement. Ils se forment par action directe de la solution saline sur la cellulose; il se peut donc, et même il est probable, que dans certains domaines de concentrations des solutions, on aura affaire à des mélanges, soit d'une combinaison d'addition et de cellulose, soit de deux combinaisons d'addition.

Au surplus il était nécessaire de vérifier si les points correspondant à l'analyse des prélèvements de cellulose plus ou moins transformée en composé d'addition, et imprégnée d'eaux-mères, se placent bien en ligne droite. Toute la suite de ce travail montre une vérification rigoureuse de ce premier point, comme il sera possible de s'en rendre compte. C'est également ce qu'a constaté O. Schwarzkopf (30).

Ce résultat était d'ailleurs facile à prévoir. Lorsque l'équilibre est atteint entre la quantité de corps fixé par la cellulose et la quantité de corps restant en solution, cet équilibre ne doit pas dépendre de la quantité d'eaux-mères présente avec la cellulose, mais seulement de leur concentration. C'est effectivement ce que l'expérience a vérifié. Cela montre, de plus, que la cellulose se comporte vis-à-vis des réactifs chi-

miques et de l'eau comme l'énorme majorité des corps de la chimie.

Il est, en outre, évident qu'une droite quelconque doit passer par un point correspondant à la composition d'un prélèvement duquel toute l'eau-mère aurait été éliminée par un essorage limite. Ce point, qui ne peut pas être atteint expérimentalement, doit être déterminé par extrapolation. Il est également évident que la droite précédente à *elle seule*, ne permet pas de déterminer ce point, car il est impossible de décider, *a priori*, si la combinaison d'addition contient uniquement de la cellulose et du corps additionné, ou bien si elle contient, en plus, de l'eau d'hydratation.

L'incertitude ne peut être levée, dans la majorité des cas, qu'en considérant, comme dans la méthode des Restes, *non pas une droite isolée* relative à une concentration de la solution primitive où la combinaison a pris naissance, mais bien *l'ensemble des droites* se rapportant à diverses concentrations des solutions initiales.

Si un certain nombre de droites forment un faisceau concourant en un point commun, cela indique que dans le domaine de concentrations correspondant aux droites envisagées, il prend naissance un produit dont la composition reste constante lorsque les conditions de milieu (concentrations) varient. Si, de plus, les coordonnées du point de concours, qui fixent la composition du produit formé, correspondent à un rapport stœchiométrique simple, on aura des bases solides pour conclure à l'existence d'une combinaison d'addition, définie au sens chimique du terme (37).

En adoptant un système de coordonnées rectangulaires ⁽¹⁾, c'est-à-dire, en rapportant, dans chaque prélèvement, les poids d'eau et de corps susceptibles de se fixer à un même poids

⁽¹⁾ Ce mode de représentation en coordonnées rectangulaires a été préféré aux diagrammes triangulaires par suite de sa simplicité, n'ayant pas à faire figurer comme dans la méthode des restes les courbes de dépôts des combinaisons.

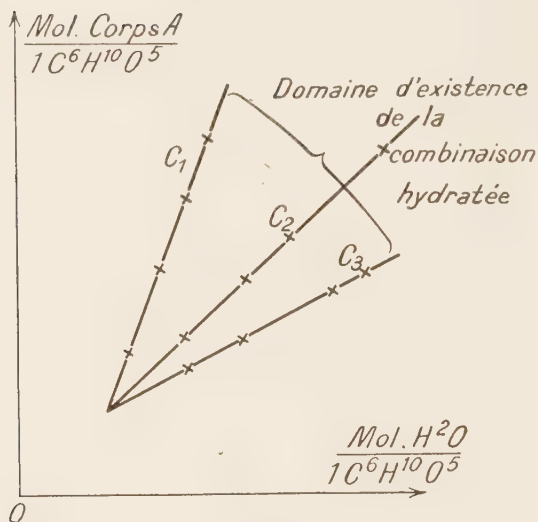


Fig. 2. — Formation d'une combinaison d'addition ternaire.
Cellulose. Corps A. Eau.

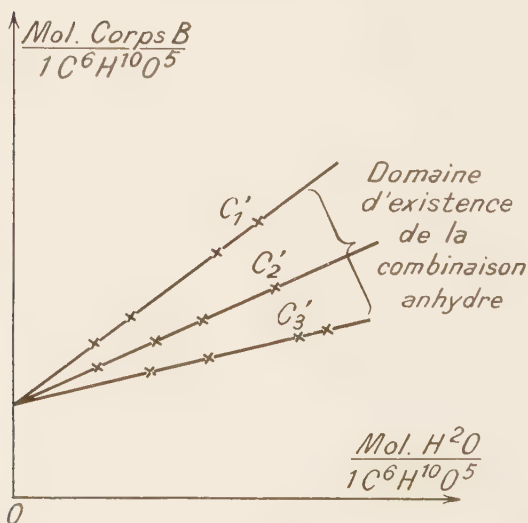


Fig. 3. — Formation d'une combinaison d'addition anhydre.
Cellulose. Corps B.

de cellulose, trois cas peuvent se présenter qui correspondent aux trois figures schématiques suivantes (fig. 2, 3 et 4).

Il est à remarquer que la méthode se suffit à elle-même. Elle permet de déterminer l'existence et la formule d'une combinaison d'addition sans faire aucune hypothèse préalable. Son emploi n'est limité que par la précision des dosages

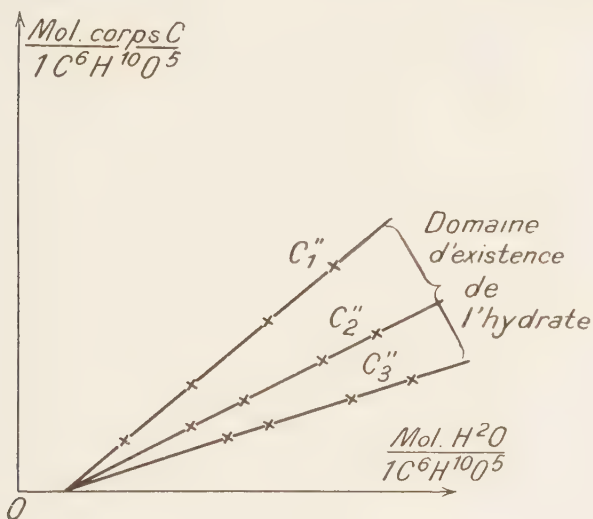


Fig. 4. — Formation d'un hydrate de cellulose.

des constituants du système étudié. Cette précision ressort, d'ailleurs, immédiatement de l'examen des droites tracées; elle sera d'autant plus grande que ces droites sont mieux définies. Il est même possible de déterminer l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales en prenant la moyenne des écarts entre les points expérimentaux et la droite moyenne qu'ils définissent.

Etudes aux rayons X.

Les diagrammes de diffraction de rayons X ont été effectués à l'aide d'une installation permettant de grandes inten-

sités (tube Seemann. Générateur de haute-tension constante Gaiffe-Galot et Pilon).

L'anticathode utilisée était en cuivre, les radiations K émises étaient filtrées sur nickel (1/100 mm.) de manière à affaiblir la radiation $K\beta$. Avec une tension de 35 KV et une intensité de 60 mA les diagrammes de cellulose ont été obtenus à l'aide de temps de pose variant de 10 minutes (collimateur d'une largeur de 1 mm.) à 30 minutes (collimateur d'une largeur de 0,5 mm.) avec une distance de plaque de 25 mm.

Les diagrammes effectués avec la ramie ont été obtenus suivant la technique habituelle, les fibres étant tendues parallèlement sur un support perpendiculaire à la direction des rayons X incidents. Elles pouvaient être arrosées durant la pose par le réactif étudié.

Pour suivre, à l'aide des diagrammes de rayons X, l'évolution en fonction du temps de systèmes tels que le système cellulose-eau, les diagrammes ont été effectués de la manière suivante : le coton-linters était tassé — ou bien la ramie était tendue — dans une petite cuve large de 0,8 mm. Cette cuve pouvait se séparer longitudinalement en deux parties (maintenues pendant la pose par deux ressorts) pour permettre l'introduction aisée du coton ou de la ramie. Elle était percée dans chacune de ses deux parois opposées d'un trou de 3 mm. pour le passage des rayons X. La cuve était en outre ouverte à la partie inférieure pour laisser écouler l'excès du réactif qui était introduit goutte à goutte à la partie supérieure.

Détermination du degré d'altération de la cellulose par les réactifs.

Il était enfin nécessaire de se rendre compte du degré d'attaque de la cellulose par les divers réactifs utilisés au cours de ce travail.

Le degré de dégradation a été apprécié à l'aide des mesures

d'indice d'iode (¹) suivant la technique indiquée par Bergmann et Machemer (38). Les concentrations de réactifs qui ont été employées sont celles données par ces deux auteurs, seul le dispositif expérimental a été modifié pour éviter l'emploi d'un broyeur à billes.

Rappelons que la méthode de Bergmann et Machemer est une adaptation au cas des polyholosides de la méthode de Willstätter et Schudel pour la détermination des poids moléculaires des sucres. Elle consiste à faire agir sur la cellulose une quantité connue d'iode en présence d'un excès de soude, de manière à oxyder les fonctions aldéhydiques présentes dans la cellulose. L'excès d'iode est ensuite dosé, après neutralisation de la soude, à l'aide d'une solution d'hyposulfite de sodium.

L'indice d'iode I est par convention le nombre de centimètres cubes d'iode décinormal consommé par 1 g. de la substance. Dans le cas des sucres, il est relié au poids moléculaire par la relation $M = \frac{20000}{I}$. Cette même formule appliquée à la cellulose donne pour les chaînes de cellulose un poids moyen du même ordre de grandeur que ceux que l'on déduit d'autres méthodes : par exemple l'hydrolyse des triméthylcelluloses.

Pour l'étude présente cette considération n'a d'ailleurs aucune importance puisqu'il suffit de savoir si la cellulose régénérée de ses combinaisons d'addition n'a pas subi une hydrolyse entraînant des écarts trop importants par rapport à la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$ — que ces écarts soient dus à une simple coupure de chaînes ou à une adsorption de produits réducteurs.

1 g. de linters de coton est placé dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur rotatif à joint de mercure, d'une

(¹) Les déterminations d'indice d'iode ont été effectuées par Mlle Bonnet à qui j'exprime mes plus vifs remerciements. Je tiens également à remercier M. O. Binder pour l'aide qu'il m'a apportée dans le développement et la reproduction des clichés photographiques.

ampoule à robinet pour l'introduction des réactifs et d'une burette pour permettre, sans transvasement, le titrage de l'iode en excès après action sur la cellulose. Le ballon est relié à un gazomètre à azote pour éviter une oxydation possible de la cellulose par l'oxygène de l'air en présence de la soude.

On introduit à l'aide de l'ampoule à robinet les quantités de réactifs indiquées par Bergmann et Machemer soit 200 cm³ de soude N/4 et 50 cm³ d'iode N/10. On agite alors pendant le temps nécessaire à l'oxydation des groupes aldéhydiques. Ce temps est d'ailleurs plus long avec le dispositif employé qu'avec le broyeur utilisé par Bergmann et Machemer par suite du contact moins intime de la cellulose et de la solution oxydante. Pour les celluloses étudiées la durée d'agitation nécessaire est de 6 à 8 heures.

Au bout de ce temps on ajoute 10 cm³ d'acide sulfurique 5N pour neutraliser la soude, le ballon étant refroidi pour éviter toute perte d'iode par volatilisation, puis 10 cm³ de benzène pour dissoudre l'iode adsorbée par la fibre. Le titrage de l'iode en excès est effectué en continuant l'agitation, à l'aide d'une solution décimale d'hyposulfite de sodium en présence d'empois d'amidon. La précision des déterminations est de l'ordre de 3 o/o.

On a de plus vérifié, dans chaque cas, qu'après régénération de sa combinaison d'addition la cellulose n'avait pas subi une perte de poids, par disparition de produits solubles, pouvant entraîner des erreurs expérimentales inacceptables.

Celluloses étudiées.

Les déterminations de formules des combinaisons d'addition étudiées ont été effectuées à l'aide de linters de coton blanchis. Ils répondaient à l'analyse suivante :

Trouvé : C, 44,31; H, 6,04. Calculé : C, 44,44; H, 6,17.

Indice d'iode : 1,85.

Cendres : 0,07 o/o.

Dans quelques cas on a utilisé de la ramie blanchie peignée dont les caractéristiques analytiques étaient les suivantes :

Trouvé : C, 44,2; H, 6,09. Calculé : C, 44,44; H, 6,17.

Indice d'iode : 1,48.

Cendres : 0,1 0/0.

Enfin, il a été dans certains cas utile de comparer l'action de divers réactifs sur des linters de coton, et sur des celluloses fortement différenciées au point de vue texture. On s'est alors adressé à la cellulose animale extraite des tuniques de trois variétés de Tuniciers : *Phallusia Mamillata*, *Polycarpa varians* et *Ascidia mentula*, mis obligeamment à notre disposition par les stations biologiques de Roscoff et de Tamaris. La cellulose a été extraite de la tunique de ces Tuniciers à l'aide de traitements qui dans leurs grandes lignes suivent la technique indiquée par Winterstein (39).

Les Tuniciers sont d'abord vidés, puis débarrassés au couteau des matières étrangères adhérentes ou incluses (algues, coquillages, etc.). Les tuniques sont ensuite lavées abondamment et brossées à l'aide d'une brosse métallique pour enlever les dernières impuretés adhérentes. Elles sont mises alors à bouillir avec de l'eau pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que la teinte violacée ou rosée ait disparu et que les tuniques soient devenues d'un aspect blanc jaunâtre laiteux.

On les traite ensuite durant plusieurs jours par de l'acide chlorhydrique à 1 0/0, on les lave et on les sèche à l'air. Les tuniques sont alors découpées en très petits fragments, bouillies une heure avec de la potasse à 1 0/0, lavées à l'eau, traitées par de l'acide sulfurique à 2 0/0, lavées à nouveau à l'eau bouillante, puis épuisées à l'alcool et à l'éther au Soxhlet.

A ce moment les tuniques sont encore légèrement colorées après séchage. Elles ont été blanchies, comme une cellulose ordinaire, à l'aide d'une solution aqueuse de brome à 4 cm³

par litre et d'une solution d'ammoniaque à 2 o/o. La cellulose animale ainsi traitée est parfaitement blanche.

1.500 g. de tuniques humides donnent environ 10 g. de cellulose animale propre.

Trouvé : C, 43,95 ; H, 5,99. Calculé : C, 44,44 ; H, 6,17.

Cendres : 1,3 o/o.

Enfin la cellulose biosynthétique qui a été utilisée provenait de cultures d'*Acetobacter xylinum* effectuées par Mme Y. Khouvine sur eau de levure additionnée de glycérine ou de *d*-mannite et lavées abondamment à l'eau distillée.

Trouvé : C, 44,32 ; H, 6,26. Calculé : C, 44,44 ; H, 6,17.

Cendres : 0,09 o/o.

CHAPITRE III

LES COMBINAISONS D'ADDITION DE LA CELLULOSE ET DE LA SOUDE

C'est à Mercer (13) que sont dus les premiers travaux sur l'action de la soude sur la cellulose. Cette action, qui donne lieu à des combinaisons de la cellulose et de l'alcali, se traduit après élimination de la soude par un phénomène particulier connu sous le nom de « mercerisation ».

La cellulose plongée dans une solution de soude de concentration voisine de 15 o/o subit un gonflement important; elle fixe en même temps une certaine quantité de soude, ainsi que cela est mis en évidence par la diminution de concentration de la solution sodique. La soude fixée par la cellulose peut d'ailleurs être facilement éliminée par un simple lavage à l'eau; mais la cellulose régénérée diffère de la cellulose initiale.

La cellulose ayant subi l'action des solutions alcalines concentrées a conservé la même composition centésimale et les mêmes propriétés chimiques que la cellulose initiale mais elle a été modifiée profondément au point de vue physique. Les fibres de cellulose ont subi une expansion latérale en même temps qu'un raccourcissement dans le sens de la longueur, leur résistance mécanique a été altérée. Mais en outre le diagramme de diffraction de rayons X de la cellulose mercerisée est différent de celui de la cellulose naturelle, ce qui correspond à une modification de la disposition des groupes glucose constituant les cristallites élémentaires. Tout se passe comme si la cellulose pouvait exister sous deux formes

cristallines différentes : la cellulose naturelle d'une part, la cellulose mercerisée d'autre part (40).

Dès l'origine, le gonflement de la cellulose dans les solutions alcalines fut attribué par Mercer à la formation d'une combinaison de la cellulose et de l'alcali qu'il formula : $C^{12}H^{20}O^{10}.Na^2O$; effectivement, Gladstone (14) put isoler, en 1852, par lavages à l'alcool de la cellulose trempée dans une solution de soude une combinaison qui à l'analyse répondit à la formule $C^{12}H^{20}O^{10}.HONa$.

Mais la première série de travaux systématiques sur l'action des solutions de soude de concentrations diverses sur la cellulose est due à Vieweg (20) qui utilisa la méthode indirecte qui a été décrite précédemment. La courbe d'absorption de la soude par la cellulose en fonction de la concentration des solutions de soude comporte, d'après cet auteur, deux paliers : l'un correspondant à une combinaison $2C^6H^{10}O^5.HONa$ se formant dans les solutions de soude dont la concentration varie de 16 à 24 o/o, l'autre paraissant correspondre à une combinaison de formule $C^6H^{10}O^5.HONa$ prenant naissance dans les solutions de soude de concentrations supérieures à 40 o/o.

Ces recherches ont été reprises par un nombre considérable de chercheurs qui ont donné des courbes d'absorption les plus variables, mais qui presque toutes néanmoins mettent en évidence la combinaison $2C^6H^{10}O^5.HONa$ (41).

Enfin, dans ces dernières années, les études aux rayons X ont permis à Susich et Wolf (42) ainsi qu'à Hess et Trogus (34) de montrer que l'action de la soude sur la cellulose donne lieu à l'apparition de diagrammes de diffraction de rayons X caractéristiques.

En particulier, d'après Hess et Trogus (34), les diagrammes de diffraction de rayons X justifieraient l'existence d'une alcalicellulose, qu'ils désignent sous le nom d'alcalicellulose I, se formant dans les solutions de soude de concentration inférieure à 19 o/o, et d'une alcalicellulose II prenant

naissance dans les solutions de soude de concentration supérieure à 21 o/o. Pour les concentrations intermédiaires les diagrammes de diffraction de rayons X montrent la coexistence des alcalicelluloses I et II.

Or cette zone de concentration se trouve située dans la région qui correspond à un palier d'absorption constante de la courbe de Vieweg (20) et à la formation, d'après cet auteur, de la combinaison unique $2C^6H^{10}O^5.HONa$. Les variations des diagrammes de diffraction ne s'expliquent donc que difficilement à l'aide de la courbe d'absorption de Vieweg. En outre, Hess et Trogus (34) pensent que l'alcalicellulose I contient de l'eau éliminable par lavages à l'alcool avec formation d'une alcalicellulose III anhydre (43). Cette manière de voir est également celle de O. Schwarzkopf (31).

La méthode employée par ce dernier auteur (29) (30) (31) consiste, comme celle qui a été utilisée dans ce travail, à analyser l'alcalicellulose imprégnée d'eaux-mères à divers degrés d'essorage, et à déterminer par extrapolation la composition de l'alcalicellulose exempte d'eaux-mères. Mais au lieu de déterminer cette composition par le point de concours de plusieurs droites correspondant à diverses concentrations initiales des solutions de soude, il adjoint au système cellulose-eau-soude un quatrième constituant choisi de manière à ce qu'il ne se combine pas à la cellulose, en l'occurrence le chlorure de sodium et il traite séparément les deux systèmes cellulose-eau-soude et cellulose-eau-chlorure de sodium; l'étude du dernier système permettrait à l'auteur de déterminer la quantité d'eau fixée par l'alcalicellulose dans le premier, ce qui est critiquable.

Les résultats obtenus diffèrent d'ailleurs de ceux qui ont été obtenus au cours de ce présent travail. L'auteur conclut à la présence dans l'alcalicellulose I d'un nombre important de molécules d'eau d'hydratation, qu'il n'a pas pu déterminer exactement.

Etude du système cellulose-eau-soude (37) (44).

Le système cellulose-eau-soude a été étudié à l'aide de la méthode des restes modifiée comme il a été indiqué au chapitre précédent.

On a tout d'abord vérifié que l'action de la soude ne détermine qu'une hydrolyse insignifiante de la cellulose : l'indice d'iode des linters de coton non traités, qui était de 1,85, ne s'est élevé qu'à 2,50 pour ces mêmes linters ayant subi, pendant 24 heures, à 20°, l'action d'une solution de soude à 460 g. par litre. Cette élévation de l'indice d'iode ne correspond qu'à une variation négligeable de la composition centésimale de la cellulose régénérée (l'indice d'iode du glucose est de 112). Par action de solutions plus concentrées en soude, l'indice d'iode du coton s'élève ensuite plus rapidement, il ne dépasse cependant pas 3,80 pour une solution à 600 g. de soude par litre.

On a également constaté en neutralisant, après addition d'eau, l'alcalicellulose et ses eaux-mères que le traitement de la cellulose par les solutions de soude de diverses concentrations n'entraîne qu'une perte de poids de cellulose comprise entre 0,7 et 1,5 0/0. La perte en produits solubles n'amène donc pas une erreur expérimentale notable, à la condition de traiter la cellulose par un volume important de solution de soude comme cela a été fait. C'est là encore un avantage de la méthode proposée.

5 g. de cellulose (linters de coton) ont été traités pendant 24 heures, en flacon bouché, par 250 cm³ d'une solution de soude de concentration connue, à la température de 18°-20°. Au bout de ce temps, l'alcalicellulose imprégnée d'eaux-mères a été soumise à un essorage progressif à la presse. Des prélèvements d'alcalicellulose imprégnés d'une quantité décroissante d'eaux-mères ont été effectués en cours d'essorage, aussi régulièrement que possible.

Pour chaque prélèvement on a déterminé :

- a) le poids total de la prise d'essai,
 b) la quantité totale de soude présente par titrage acidimétrique, après addition de 50 à 100 cm³ d'eau,

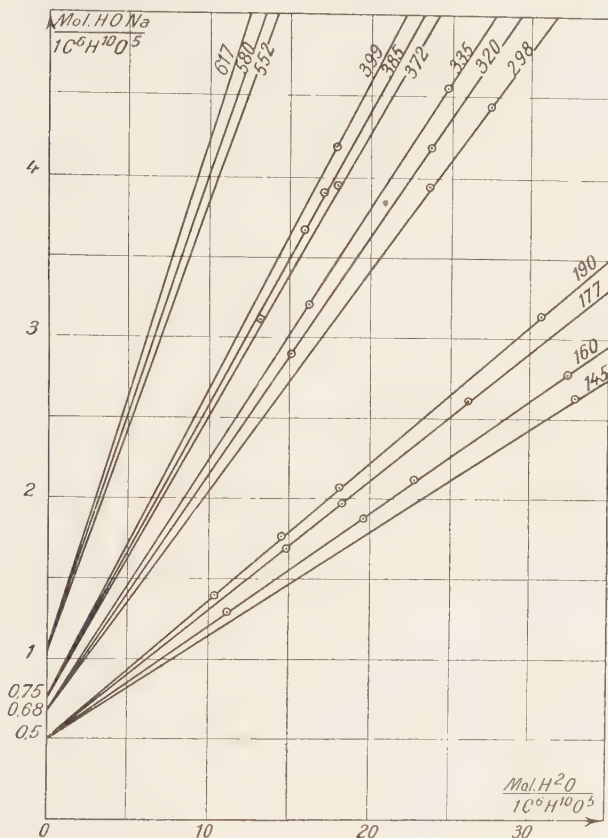


Fig. 5. — Variation de la composition des prélèvements pour diverses concentrations des solutions de soude (cellulose ordinaire) (parties inférieures des droites) (1).

c) le poids de cellulose, après lavage et séchage à l'étuve à 105°,

d) le poids d'eau contenu dans le prélèvement, par différence.

(1) Les nombres portés sur chaque droite indiquent les concentrations des solutions sodiques, en grammes de soude par litre.

Les poids d'eau et de soude contenus dans les divers prélèvements ont ensuite été ramenés à un même poids de cellulose : soit 162 g., correspondant à un groupe $C^6H^{10}O^5$.

Comme il était prévu, la variation de la quantité de soude contenue dans les prélèvements en fonction de la quantité d'eau renfermée par ceux-ci est représentée par une droite.

Les expériences ont été répétées pour diverses concentrations des solutions de soude. On a ainsi obtenu une série de droites qui, dans certaines limites de concentrations des solutions de soude, forment des faisceaux concourants. Les points de concours de ces faisceaux *sont situés, aux erreurs expérimentales près, sur l'axe où sont portées les quantités de soude*. Ils correspondent, en outre, à des rapports stœchiométriques simples entre la cellulose et la soude fixée. Ces résultats permettent de confirmer l'existence de combinaisons d'addition entre la cellulose et la soude ; ces combinaisons d'addition ne contiennent pas d'eau d'hydratation (fig. 5).

Ayant ainsi reconnu graphiquement l'absence d'eau d'hydratation au sens chimique du terme dans les alcalicelluloses, les résultats expérimentaux ont été traduits en extrapolant directement les diverses droites jusqu'à l'axe des teneurs en soude. L'extrapolation a été effectuée par le calcul ce qui permet, outre une précision plus grande, d'apprécier plus commodément les écarts des points expérimentaux avec la droite qu'ils définissent et, par suite, de déterminer l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales (¹).

En fait, l'extrapolation jusqu'à l'axe des teneurs en soude

(¹) L'extrapolation a été effectuée comme suit : soit x_1y_1 , x_2y_2 , x_3y_3 , x_4y_4 les coordonnées des points expérimentaux, on a d'abord déterminé le coefficient angulaire moyen de la droite qu'ils définissent, en affectant d'un poids chaque coefficient angulaire partiel correspondant à une droite tracée à l'aide de deux points seulement : $x_1y_1 - x_2y_2$, $x_1y_1 - x_3y_3$, etc. ; on a ensuite tracé, par chacun des points expérimentaux des droites de coefficient angulaire égal au coefficient angulaire moyen. Puis on a déterminé le point d'intersection avec l'axe des teneurs en soude de chacune de ces droites et pris la moyenne des valeurs ainsi obtenues.

TABLEAU II

*Action de la soude sur la cellulose ordinaire.**Temps de contact : 24 heures. Température : 18-20°.*

Concentration de la solution de soude initiale g. HONa/litre	Composition des prélèvements		Quantité de soude fixée par la cellulose Molécules HONa 1 C ⁶ H ¹⁰ O ⁵
	Molécules H ² O 1 C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	Molécules HONa 1 C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	
49	43,21 31,50 15,70 11,99	1,008 0,753 0,421 0,326	0,074
80,5	43,53 18,62 10,47 6,85	1,668 0,790 0,498 0,368	0,13
101,5	42,9 22,0 16,50 9,03	2,102 1,166 0,903 0,579	0,17
124	30,86 23,97 14,91 12,34	2,001 1,636 1,130 0,976	0,31
145	129,4 69,24 51,99 32,78	8,788 4,900 3,799 2,608	0,48
160	44,26 32,45 22,85 19,64 11,34	3,631 2,795 2,112 1,872 1,291	0,49
177	51,05 26,16 18,27 14,80	4,564 2,607 1,970 1,689	0,52

Concentration de la solution de soude initiale g. HONa/litre	Composition des prélèvements		Quantité de soude fixée par la cellulose Molécules HONa $1\text{ C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$
	Molécules H^2O	Molécules HONa	
	$1\text{ C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$	$1\text{ C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$	
190	30,75 18,06 14,64 10,37	3,135 2,064 1,743 1,382	0,50
216,5	40,42 31,65 16,13 11,98	4,487 3,630 2,124 1,728	0,55
242	34,77 24,66 18,71 13,08	4,390 3,266 2,621 2,036	0,58
274	42,85 29,53 15 14,33	6,018 4,329 2,503 2,422	0,62
298	49,77 33,62 27,15 23,43	7,553 5,326 4,422 3,910	0,68
320	52,99 31,73 23,73 15,11	8,480 5,330 4,190 2,905	0,68
320	36,72 28,24 20,13 13,63	6,095 4,850 3,643 2,698	0,69
335	59,15 45,18 36,44 24,55 15,99	10,011 7,792 6,445 4,565 3,204	0,69

Concentration de la solution de soude initiale g. HONa/litre	Composition des prélèvements		Quantité de soude fixée par la cellulose Molécules HONa I C ⁶ H ¹⁰ O ⁵
	Molécules H ² O	Molécules HONa	
	I C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	I C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	
352	38	6,966	0,72
	24,92	4,831	
	18,43	3,750	
	14,93	3,167	
355	46,53	8,489	0,71
	28,01	5,398	
	22,47	4,463	
	18,17	3,742	
372	37,38	7,383	0,76
	27,43	5,617	
	17,96	3,946	
	13,17	3,098	
385	39,69	8,059	0,74
	28,88	6,071	
	16,98	3,899	
	15,89	3,664	
399	27,99	6,127	0,75
	24,09	5,374	
	20,74	4,730	
	17,90	4,187	
411	40,76	8,898	0,79
	28,88	6,540	
	16,10	3,980	
	13,83	3,545	
458	40,59	9,999	0,87
	27,09	6,962	
	14,36	4,131	
	13,96	3,998	
494	42,49	11,52	0,91
	21,81	6,366	
	21,68	6,326	
	19,49	5,751	

Concentration de la solution de soude initiale g. HONa/litre	Composition des prélèvements		Quantité de soude fixée par la cellulose Molécules HONa 1 C ⁶ H ¹⁰ O ⁵
	Molécules H ² O 1 C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	Molécules HONa 1 C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	
552	64,04 39,51 22,03 17,31	19,72 12,56 7,48 6,10	1,07
580	65,20 48,91 41,81 27,54 16,45	20,735 15,861 13,653 9,371 6,000	1,06
617	57,95 31,04 24,68 20,24	20,07 11,25 9,128 7,67	1,04

n'est rigoureusement valable que pour les droites correspondant à des concentrations égales ou supérieures à 145 g. de soude par litre. C'est, en effet, à partir de cette concentration que la formation de la première combinaison d'addition (exemple d'eau d'hydratation, comme il vient d'être vu) est complète. Pour des concentrations inférieures, une partie seulement de la cellulose est transformée en combinaison d'addition; or, comme il sera indiqué au chapitre suivant, la cellulose peut fixer de l'eau d'hydratation au sein des solutions salines aqueuses, il est donc possible que, pour ces concentrations, il existe, à côté de la combinaison de la cellulose avec la soude, une combinaison d'addition de la cellulose non transformée avec l'eau.

Autrement dit, il peut y avoir, à la fois, fixation d'eau et de soude dans les solutions de soude de concentrations inférieures à 145 g. par litre. La quantité d'eau fixée — égale à une molécule pour deux groupes hexose dans l'eau

pure — diminue au fur et à mesure que la quantité de soude fixée s'accroît; elle devient nulle quand la quantité de soude fixée atteint la valeur correspondant à la première combinaison d'addition de la cellulose — une molécule de soude pour deux groupes hexose.

L'extrapolation des droites jusqu'à l'axe des teneurs en soude peut donc donner, dans le domaine de concentrations des solutions de soude comprises entre 0 et 145 g. de soude

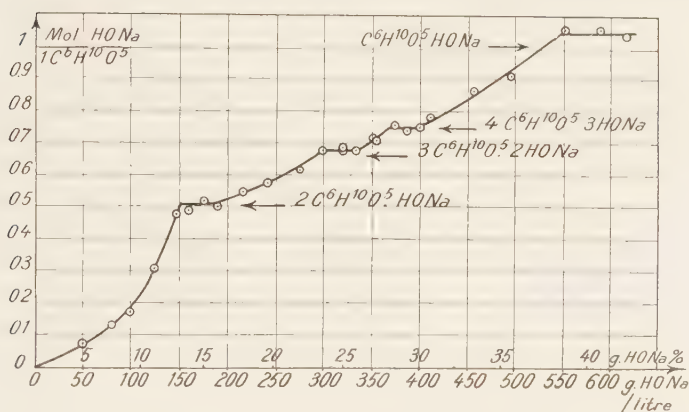


Fig. 6. — Variation de la quantité de soude fixée par la cellulose en fonction de la concentration des solutions de soude.

par litre, une valeur de la quantité de soude fixée inférieure à la réalité; cependant comme, d'une part, le coefficient angulaire des droites est faible et varie dans le même sens que la concentration des solutions de soude et que, d'autre part, la quantité d'eau fixée est au maximum de 0,5 molécule par groupe hexose, en l'absence de soude, il s'en suit que l'erreur effectuée lors de l'extrapolation jusqu'à l'axe est peu importante.

La moyenne des écarts des points expérimentaux avec les droites est de 0,01 molécule HONa pour 1 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, ce qui correspond à la précision de la détermination de la quantité de soude fixée par la cellulose dans les solutions de soude de

concentration moyenne. 60 o/o des écarts sont inférieurs à cette valeur moyenne; 25 o/o sont inférieurs à 0,02 mol. HONa pour 1 $C^6H^{10}O^5$ et 10 o/o à 0,025 mol. HONa pour 1 $C^6H^{10}O^5$.

En possession des valeurs précédentes, on a ensuite tracé la courbe représentant la variation de la quantité de soude fixée, en fonction de la concentration des solutions de soude. Cette courbe, sous réserve de la restriction faite précédemment pour son début, représente la fixation réelle de la soude par la cellulose, en rapport avec la formation de composés chimiques définis, puisqu'il a été possible de reconnaître préalablement par application de la méthode des restes l'absence d'eau d'hydratation dans les combinaisons d'addition formées (fig. 6).

Sur la courbe ainsi tracée les combinaisons chimiques définies sont mises en évidence par des paliers représentant des absorptions constantes de soude par la cellulose dans certains domaines de concentration des solutions sodiques. Les autres parties de la courbe ne correspondent pas à des produits définis, la composition variant avec la concentration de la solution de soude où ils prennent naissance. Il est probable, en outre, que, dans chacune de ces régions, l'on n'a pas affaire à un mélange hétérogène de deux combinaisons d'addition, car, si tel était le cas, l'application de la règle des phases n'expliquerait pas la forme des courbes. Il est plus vraisemblable qu'il n'y a dans ces régions qu'une seule phase. La quantité de soude fixée sur toutes les chaînes étant intermédiaire entre celles qui correspondent aux deux alcalicelluloses qui encadrent chaque région. De cette manière le système reste divariant. De plus dans la première partie de la courbe, il peut y avoir, à la fois, fixation d'eau sur certains oxhydriles et fixation de soude sur d'autres.

Cette courbe met en évidence quatre combinaisons moléculaires dont les domaines d'existence à l'état de pureté sont indiqués dans le tableau suivant :

TABLEAU III

Combinaisons d'addition de la cellulose et de la soude.

Formule de la combinaison d'addition	Limites de concentration de la solution de soude
$2\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5.\text{HONa}$	140-190 g. HONa/litre
$3\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5.2\text{HONa}$	300-330 »
$4\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5.3\text{HONa}$	370-400 »
$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5.\text{HONa}$	au delà de 550 »

En fait, seules les deux combinaisons $2\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5.\text{HONa}$ et $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5.\text{HONa}$ apparaissent sur la courbe d'une manière indiscutable; les deux alcalicelluloses, $3\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5.2\text{HONa}$ et $4\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5.3\text{HONa}$, sont moins marquées, et n'existent à l'état pur que dans des domaines de concentration des solutions sodiques assez restreints. Néanmoins, une courbe qui ne les mettrait pas en évidence, laisserait en dehors de son tracé un certain nombre de points avec des écarts bien supérieurs à la moyenne des écarts expérimentaux observés. Il est également intéressant de noter que cette région de la courbe d'absorption correspond à un diagramme nouveau de rayons X (34) et à un changement d'allure de la courbe de gonflement de la cellulose (21). C'est pour cela qu'il a semblé nécessaire de signaler l'existence *possible* de ces deux alcalicelluloses intermédiaires, quitte à attendre une autre confirmation pour les admettre définitivement.

CHAPITRE IV

L'HYDRATATION DE LA CELLULOSE

Il est bien connu que la cellulose est une substance hygroscopique. Dans les conditions ordinaires de température et d'état hygrométrique, elle présente une teneur en eau qui peut dépasser 5 o/o.

L'avidité de la cellulose pour l'eau est d'ailleurs un phénomène facile à mettre en évidence. Ainsi, il est impossible de peser avec précision, en vase ouvert, de la cellulose préalablement desséchée dans le vide phosphorique. Le fléau de la balance se déplace avec une vitesse suffisante pour priver de signification, dans ces conditions, une pesée de 1 g. de cellulose à quelques milligrammes près.

Mise en présence d'un excès d'eau, la cellulose subit un gonflement accompagné d'un dégagement de chaleur mesurable.

L'étude de l'absorption de la vapeur d'eau par la cellulose a donné lieu à de nombreux travaux (45) (46) (47). Les différents auteurs sont d'accord pour constater qu'il n'y a pas coïncidence entre les courbes d'absorption et de désorption de l'eau par le coton placé dans des atmosphères à teneur en eau variable (47). Certains auteurs comme Sheppard et Newsome (46) ont, en outre, tendance à admettre que l'absorption de l'eau par la cellulose n'est pas un simple phénomène physique. Les molécules d'eau seraient fixées par certains oxhydriles de la cellulose.

En fait les expériences sont difficiles à interpréter car il n'a pas été possible aux divers auteurs de distinguer entre

l'eau fixée chimiquement par la cellulose et l'eau retenue par capillarité.

L. Balls (48) est cependant plus affirmatif. Cet auteur a étudié, en particulier avec F. P. Slater et E. R. Goshawk, la variation de diverses propriétés des fibres de coton en fonction de la quantité d'eau qu'elles ont absorbée. Ces auteurs ont, entre autres choses, observé des irrégularités dans la courbe de variation de la conductibilité électrique des parois des fibres de coton. Ces irrégularités seraient dues à différents stades dans l'absorption de l'eau par le coton :

de 0 à 15 o/o l'eau serait fixée par le coton d'une manière analogue à de l'eau d'hydratation ;

de 40 à 90 o/o l'eau serait adsorbée physiquement ;

au-dessus de 90 o/o l'eau serait retenue dans la fibre simplement par capillarité.

Ces résultats semblent indiquer l'existence d'hydrates de cellulose analogues, par exemple, aux hydrates de sucres.

Un autre fait intéressant à signaler est la différenciation de la cellulose ordinaire et de la cellulose mercerisée au point de vue de l'absorption de l'eau.

Il est reconnu depuis longtemps que la cellulose mercerisée est plus hygroscopique que la cellulose ordinaire (47). De même, l'absorption des colorants substantifs est plus marquée pour la cellulose mercerisée que pour la cellulose ordinaire. Ces particularités, qui n'ont pas été expliquées d'une manière satisfaisante, ont été généralement attribuées à une différence de surface des micelles de cellulose ordinaire et de cellulose mercerisée.

Pour ces raisons il était intéressant de reprendre la question de la fixation de l'eau par la cellulose en utilisant la méthode des restes modifiée. Le problème se ramène, alors, à étudier un système ternaire cellulose-eau-corps A. Le corps A étant choisi de manière à satisfaire aux conditions suivantes :

1^o Il ne doit pas se combiner à la cellulose ;

2° Il ne doit pas déterminer d'hydrolyse ou de dégradation de la cellulose ;

3° Il doit être d'un dosage précis, et, si possible, aisé.

Les deux premières conditions éliminent immédiatement un certain nombre de corps, les acides et les bases minérales en particulier. Les corps à utiliser seront donc les sels neutres. Cependant, même avec ces derniers corps, il est impossible de décider *à priori* s'ils se fixent ou s'ils ne se fixent pas sur la cellulose. Ce n'est que l'étude complète du système ternaire qui renseignera à ce sujet.

La troisième condition restreint encore le nombre des corps utilisables. En effet, par suite de la disproportion entre le nombre de molécules d'eau et celles du corps A dans la solution imprégnant la cellulose, les droites servant à la détermination de l'eau fixée par la cellulose coupent l'axe des teneurs en eau sous un angle très aigu ; il s'ensuit que le point de concours des droites n'est déterminable qu'avec difficulté. Comme, par ailleurs, l'eau contenue dans les divers prélèvements ne peut être dosée que par différence, c'est sur sa détermination que s'accumulent toutes les erreurs expérimentales, cela nécessite une précision aussi grande que possible dans le dosage du corps A.

L'expérience a montré que les meilleurs résultats expérimentaux sont obtenus en opérant avec des solutions salines relativement concentrées et en déterminant la quantité de corps A, contenu dans les divers prélèvements, sur la *totalité* de la solution imprégnant la cellulose dans ces prélèvements. Ces conditions éliminent encore un certain nombre de sels neutres dosables avec une bonne précision par gravimétrie, mais seulement sur une partie aliquote de la solution retenue par la cellulose dans les prélèvements.

Les résultats les meilleurs ont été obtenus par l'étude des deux systèmes : cellulose-eau-hyposulfite de sodium et cellulose-eau-pyridine. En particulier, l'étude du premier système a donné des résultats remarquablement constants, par suite

de la précision du dosage iodométrique de l'hyposulfite de sodium qui peut être effectué sur la totalité de la solution imprégnant la cellulose dans chacun des divers prélèvements. Les résultats ont reçu, en outre, une confirmation par l'étude ultérieure des systèmes cellulose-eau-acide acétique et cellulose-eau-acide formique.

Etude du système cellulose ordinaire-eau-hyposulfite de sodium.

Le mode opératoire a été le suivant :

5 g. de linters de coton ont été traités pendant 24 heures par une solution aqueuse d'hyposulfite de sodium de concentration connue, comprise entre 125 et 500 g. par litre, en agitant fréquemment. La température était maintenue sensiblement constante entre 18° et 20°.

Au bout de 24 heures la cellulose imprégnée d'eaux-mères a été soumise à un essorage progressif à la presse. Quatre ou cinq prises d'essai ont été effectuées en cours d'essorage, aussi régulièrement que possible. Comme précédemment, on a déterminé dans chaque prélèvement :

- a) Le poids total du prélèvement ;
- b) Le poids total d'hyposulfite de sodium, par titrage volumétrique à l'aide d'une solution décimale d'iode ;
- c) Le poids de cellulose, après lavage et séchage à l'étuve à 105° ;
- d) Le poids d'eau, par différence.

Comme précédemment les poids d'eau et d'hyposulfite de sodium ont été ramenés pour chaque prélèvement à un même poids de cellulose : soit 162 g. correspondant au groupe $C^6H^{10}O^5$.

Dans ce cas encore, pour chaque concentration des solutions d'hyposulfite de sodium, la variation de la quantité d'hyposulfite de sodium contenue dans les divers prélève-

ments en fonction de la quantité d'eau est représentée par une droite.

Les droites relatives aux diverses concentrations des solutions d'hyposulfite de sodium se rencontrent sensiblement en un même point *situé sur l'axe des teneurs en eau*, ce qui montre que la cellulose plongée au sein d'une solution d'hyposulfite de sodium ne fixe pas ce sel, mais de l'eau.

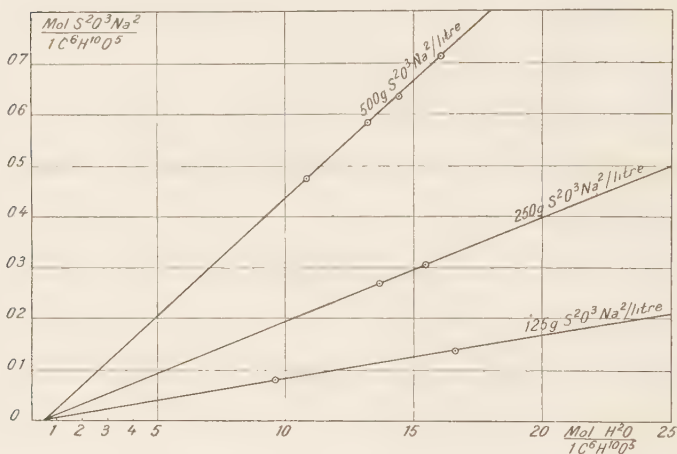


Fig. 7. — Variation de la composition des prélèvements pour diverses concentrations des solutions d'hyposulfite de sodium (cellulose ordinaire).

La quantité d'eau fixée est voisine de 0,5 molécule par groupe hexose (fig. 7).

Par suite de la différence d'échelle des coordonnées, la traduction graphique des résultats expérimentaux n'est guère lisible. L'extrapolation des droites, jusqu'à leur point de rencontre sur l'axe des teneurs en eau, a donc été effectuée par le calcul ; les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

TABLEAU IV

*Hydratation des linters de coton ordinaires
(hyposulfite de sodium). Température : 18-20°.*

Concentration de la solution d'hyposulfite de sodium initiale $\text{g. S}^2\text{O}^3\text{Na}_2 \cdot 5 \text{H}^2\text{O}$ par litre	Composition des prélèvements		Quantité d'eau fixée par la cellulose $\frac{\text{Mol. H}^2\text{O}}{1 \text{ C}^6\text{H}^{10}\text{O}_5}$
	$\frac{\text{Mol. S}^2\text{O}^3\text{Na}_2}{1 \text{ C}^6\text{H}^{10}\text{O}_5}$	$\frac{\text{Mol. H}^2\text{O}}{1 \text{ C}^6\text{H}^{10}\text{O}_5}$	
125	0,437 0,305 0,137 0,077	51,67 36,27 16,56 9,51	0,55
250	1,031 0,651 0,530 0,307 0,270	50,74 32,24 26,36 15,49 13,65	0,56
500	1,894 1,636 1,302 0,687 0,563	44,81 38,83 30,93 16,51 13,63	0,45
500	3,699 2,025 1,042 0,614 0,459	87,59 48,18 25,04 14,88 11,13	0,42

Etude du système cellulose mercerisée-eau-hyposulfite de sodium.

Comme il a été indiqué précédemment, il est connu que la cellulose mercerisée absorbe une quantité d'eau supérieure à la cellulose naturelle. L'étude a été reprise comme pour la cellulose ordinaire.

Dans cette première série d'essais, les linters de coton employés avaient été mercerisés à l'aide d'une solution de soude à 150 g. par litre ; ils avaient été ensuite lavés à l'eau jusqu'à élimination complète de l'alcali.

TABLEAU V

Hydratation des linters de coton mercerisés par la soude (hyposulfite de sodium). Température : 18-20°.

Concentration de la solution d'hyposulfite de sodium initiale g. $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^{2.5}\text{H}^2\text{O}$ par litre	Composition des prélèvements		Quantité d'eau fixée par la cellulose $\frac{\text{Mol. H}^2\text{O}}{1 \text{ C}^6\text{H}^{10}\text{O}_5}$
	$\frac{\text{Mol. S}^2\text{O}_3\text{Na}^2}{1 \text{ C}^6\text{H}^{10}\text{O}_5}$	$\frac{\text{Mol. H}^2\text{O}}{1 \text{ C}^6\text{H}^{10}\text{O}_5}$	
125	0,426 0,235 0,178 0,112	55,84 31,34 23,98 15,51	1,13
250	0,853 0,755 0,673 0,447 0,236	45,88 40,63 36,24 24,56 13,49	0,96
400	1,042 0,883 0,743 0,413 0,288	39,45 33,58 28,37 16,22 11,63	0,95

Les résultats obtenus montrent que la cellulose mercerisée fixe également de l'eau d'hydratation au sein d'une solution d'hyposulfite de sodium. La quantité d'eau fixée est sensiblement double de celle fixée par la cellulose ordinaire et correspond à 1 molécule par groupe hexose (fig. 8).

Les expériences précédentes semblent montrer qu'il existe un rapport stoechiométrique simple entre la cellulose et l'eau

qu'elle fixe au sein d'une solution saline, telle que l'hypo-sulfite de sodium. La précision des déterminations n'étant guère que de l'ordre de 10 o/o, les valeurs trouvées font penser à l'existence de deux hydrates de cellulose répondant aux formules suivantes :

$2C^6H^{10}O^5 \cdot H^2O$ pour la cellulose de coton ordinaire, et

$C^6H^{10}O^5 \cdot H^2O$ pour la cellulose de coton mercerisée.

Pour essayer de justifier cette conception, on pouvait penser suivre la variation de la tension de vapeur d'une cellul-

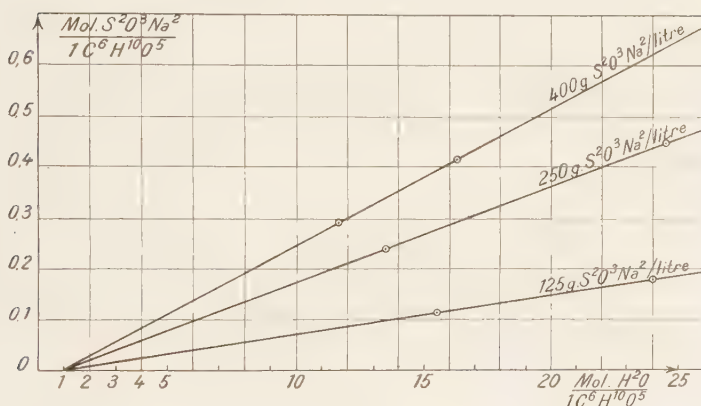


Fig. 8. — Variation de la composition des prélèvements pour diverses concentrations des solutions d'hypo-sulfite de sodium (cellulose mercerisée).

lose préalablement mouillée, au cours de sa déshydratation, comme il aurait été logique de la faire dans le cas d'un hydrate salin.

Cependant il était possible de ne pas attendre de cette étude des résultats très convaincants. Une fibre de cellulose ne peut pas, en effet, être comparée à un édifice cristallin tel que le chlorure de magnésium ou le sulfate de cuivre. Elle possède outre la régularité d'arrangement des atomes, une structure propre ; une fibre de cellulose peut être, en première approximation, comparée à un tube dont la paroi

serait percée d'une multitude de petits canaux. On conçoit, par suite, que dans une telle fibre les phénomènes capillaires prennent une importance considérable.

Dans le cas des sels minéraux on n'a, effectivement, à tenir compte, comme facteurs de l'équilibre des systèmes possibles, que de la température, de la pression et des masses relatives des constituants, tandis que dans le cas des hydrates de cellulose, la tension superficielle, résultant des phénomènes de capillarité, peut intervenir comme facteur supplémentaire de l'équilibre. Il est également possible que la cellulose partiellement hydratée se comporte comme une seule phase. Autrement dit, il ne doit pas être possible d'observer, au cours de la déshydratation de la cellulose imbibée d'eau, des tensions de vapeur fixes caractéristiques de systèmes monovariants. Dans le cas qui nous intéresse, la variance des systèmes possibles doit, *au minimum*, être égale à 2. C'est ce que l'expérience a confirmé.

La tension de vapeur de la cellulose mouillée est d'abord égale à la tension de vapeur de l'eau à la température de l'expérience, elle décroît ensuite lentement, puis rapidement, sans qu'il soit possible de mettre en évidence des tensions de vapeur fixes. Ces résultats, conformes à ceux observés auparavant par divers auteurs, ne permettent ni d'affirmer, ni d'infirmer l'existence d'hydrates de cellulose.

Un argument plus convaincant en faveur de l'existence de rapports stœchiométriques simples entre la cellulose et l'eau fixée, et, par suite, de l'existence possible d'hydrates de cellulose, résulte de l'étude de l'hydratation de celluloses traitées préalablement par des solutions de soude de concentrations diverses.

Les résultats obtenus ont été consignés dans le tableau suivant; la quantité d'eau fixée par la cellulose a été déterminée à l'aide d'une seule droite puisqu'il a été reconnu précédemment que l'hyposulfite de sodium ne se combinait ni à la cellulose ordinaire, ni à la cellulose mercerisée.

TABLEAU VI

*Hydratation des linters de coton à divers taux
de mercerisation (hyposulfite de sodium).*

Température : 18-20°.

Concentration de la solution sodique de mercerisation g. HO ₂ Na, litre	Concentration de la solution d'hyposulfite de sodium initiale g. S ² O ₃ Na ² .5 H ² O par litre	Composition des prélèvements		Quantité d'eau fixée par la cellulose Mol. H ² O 1 C ⁶ H ¹⁰ O ⁵
		Mol. S ² O ₃ Na ² 1 C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	Mol. H ² O 1 C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	
67	125	0,429 0,195 0,150 0,117	54,24 25,02 19,28 15,33	0,58
123	250	1,067 0,876 0,408 0,309 0,290	59,85 49,26 23,40 17,99 16,77	0,79
233	125	0,357 0,246 0,150 0,097	47,67 32,95 20,79 13,66	0,98
337	125	0,341 0,227 0,105 0,084	45,19 30,29 14,88 12,18	1,2
400	250	1,123 0,814 0,481 0,377 0,247	61,54 44,92 26,88 21,51 14,44	1,1

En adoptant comme quantité d'eau fixée par groupe hexose : 0,5 molécule pour la cellulose ordinaire et 1 molécule pour la cellulose mercerisée, il est possible de calculer à

partir de la quantité d'eau fixée le pourcentage de cellulose mercerisée dans une cellulose traitée par une solution de soude de concentration inférieure à 150 g. par litre ; le même calcul peut être effectué à l'aide de la quantité de soude fixée transitoirement, en utilisant la courbe d'absorption qui a été donnée au chapitre précédent.

TABLEAU VII

Concentration de la solution de soude g. par litre	Pour 100 g. cellulose		o/o de cellulose mercerisée	
	Quantité de soude fixée	Quantité d'eau fixée	calculé à partir de la soude fixée	calculé à partir de l'eau fixée
0	0 g.	5,5 g.	0 o/o	0 o/o
67	2,1	6,4	17	16
123	6,9	8,8	56	58
150	12,3	11,0	100	100

La concordance des résultats obtenus justifie les valeurs des rapports stœchiométriques adoptés entre la cellulose et l'eau fixée.

Etude de l'hydratation d'autres celluloses que le coton.

Une autre preuve convaincante de la fixation d'eau d'hydratation par la cellulose a été fournie par l'étude de l'hydratation de la cellulose de ramie au sein de solutions d'hypo-sulfite de sodium.

Une différence importante paraît cependant à ce point de vue distinguer la cellulose de ramie de la cellulose de coton. Alors que pour cette dernière cellulose, l'hydratation est complète en moins de 12 heures au sein d'une solution d'hypo-sulfite de sodium ⁽¹⁾, il est nécessaire d'attendre plusieurs

⁽¹⁾ Ce temps est certainement supérieur à celui qui correspond à l'hydratation dans l'eau pure. La méthode utilisée impose d'attendre que les équilibres résultant de la présence du sel dissous soient réalisés.

TABLEAU VIII

*Hydratation de celluloses de diverses origines
(hyposulfite de sodium). Température : 18 20°.*

Nature de la cellulose et temps d'hydratation	Concentration de la solution d'hyposulfite de sodium initiale g. $\text{S}^2\text{O}^4\text{Na}^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ par litre	Composition des prélèvements		Quantité d'eau fixée par la cellulose Mol. H^2O $\frac{1}{1} \text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$
		Mol. $\text{S}^2\text{O}^4\text{Na}^2$ $\frac{1}{1} \text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$	Mol. H^2O $\frac{1}{1} \text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$	
Ramie ordinaire 24 heures	250	0,861 0,498 0,317 0,303 0,234	42,10 24,36 15,50 14,83 11,44	0,11
Ramie ordinaire 4 jours	200	0,872 0,327 0,199 0,182 0,124	62,59 23,95 14,81 13,40 9,49	0,60
Ramie ordinaire 6 jours	400	0,885 0,411 0,289	30,79 14,49 10,42	0,46
Ramie mercerisée par HONa à 150 g./litre 24 heures	200	0,611 0,521 0,350 0,255 0,156	44,80 38,31 26,02 19,41 12,34	1,08
Cellulose animale (<i>Phallusia</i> <i>Mamillata</i>) 24 jours	250	0,910 0,814 0,645 0,527 0,400	44,08 39,25 31,28 25,67 19,52	0,105

jours avec la cellulose de ramie ordinaire. Par contre, la cellulose de ramie mercerisée paraît s'hydrater aussi rapidement que la cellulose de coton mercerisée.

Il était, en outre, intéressant de s'adresser à une cellulose de texture aussi différente que possible de la cellulose de coton. Un matériel de choix nous a été fourni par de la cellulose animale provenant de la tunique de *Phallusia mamillata*.

Même après un temps de contact d'un mois avec la solution d'hyposulfite de sodium, cette cellulose animale n'a subi qu'un gonflement faible ; la quantité d'eau fixée n'était, en outre, que bien inférieure à la quantité d'eau fixée par le coton ou la ramie.

Il est vraisemblable que la différence de comportement des celluloses étudiées tient à la différence de cristallinité de l'assemblage des chaînes cellulosiques. La meilleure régularité d'arrangement de la ramie paraît assurer à l'édifice de la fibre une imperméabilité plus grande que pour le coton. Cette imperméabilité s'accroît lorsque l'on passe à la cellulose des Tuniciers qui possède un caractère cristallin plus grand dû à une régularité encore plus parfaite dans l'assemblage des chaînes cellulosiques. Ces considérations seront examinées plus en détail dans la deuxième partie de ce travail.

Etude des systèmes cellulose-eau-pyridine

Des résultats comparables à ceux obtenus avec le système cellulose-eau-hyposulfite de sodium ont été fournis par le système cellulose-eau-pyridine.

La technique expérimentale était la même que celle qui a été employée précédemment. Le titrage de la pyridine était effectué à l'aide d'une solution normale d'acide chlorhydrique en présence d'hélianthine. Le virage étant assez délicat à saisir, il est nécessaire d'opérer par comparaison avec une gamme de teintes préparées au préalable.

L'étude a été effectuée avec des linters de coton ordinaires et des linters de coton mercerisés. Les conclusions sont les mêmes que précédemment : la pyridine, en solution aqueuse, ne se fixe pas sur la cellulose, par contre, la cellulose fixe de l'eau en quantité correspondant aux deux hydrates :

$2C^6H^{10}O^5 \cdot H^2O$ pour la cellulose naturelle, et
 $C^6H^{10}O^5 \cdot H^2O$ pour la cellulose mercerisée,
 conformément à ce qui avait été observé dans le cas des
 systèmes cellulose-eau-hyposulfite de sodium (fig. 9 et 10).

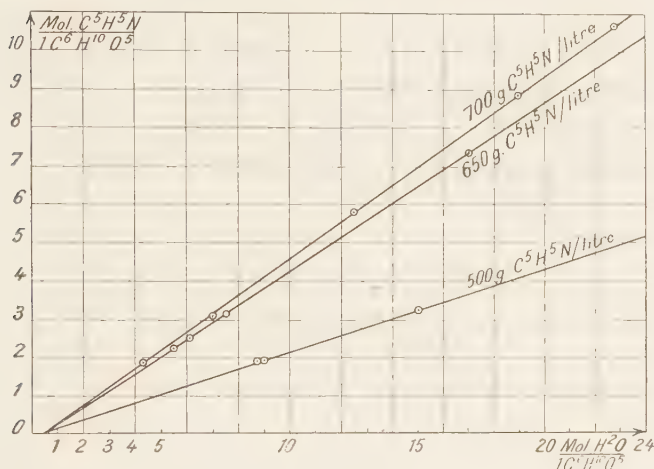


Fig. 9. — Variation de la composition des prélèvements pour diverses concentrations des solutions de pyridine (cellulose ordinaire).

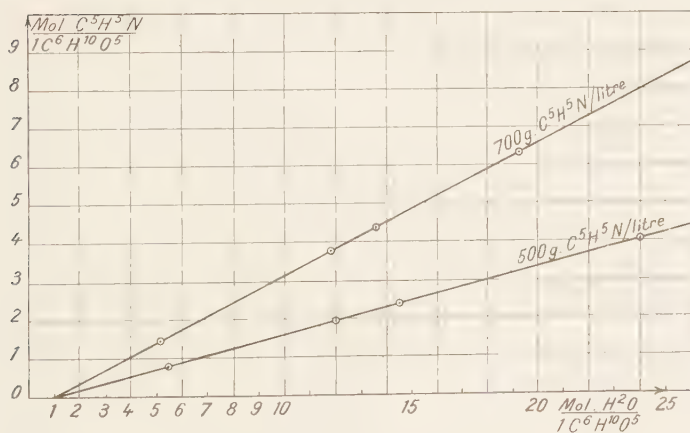


Fig. 10. — Variation de la composition des prélèvements pour diverses concentrations des solutions de pyridine (cellulose mercerisée).

TABLEAU IX

*Hydratation de la cellulose (Pyridine).**Température : 18-20°.*

Nature de la cellulose	Concentration de la solution de pyridine g. C ⁵ H ⁵ N/litre	Composition des prélèvements		Quantité d'eau fixée par la cellulose Mol. H ² O 1 C ⁶ H ¹⁰ O ⁵
		Mol. C ⁵ H ⁵ N 1 C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	Mol. H ² O 1 C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	
Linters de coton ordinaires	500	7,747 3,209 1,854 1,824	35,22 14,97 8,91 8,72	0,60
Id.	650	7,281 3,162 2,509 2,249	16,88 7,56 6,10 5,50	0,42
Id.	700	10,68 8,839 5,744 3,081 1,855	22,86 19,01 12,50 7,02 4,30	0,49
Linters de coton mercerisés HONa 16 o/o	500	6,005 4,065 2,355 1,871 0,715	35,03 24,04 14,50 11,95 5,43	1,3
Id.	700	9,465 6,318 4,306 3,725 1,412	28,46 19,19 13,59 11,83 5,11	1,0
Linters de coton mercerisés HONa 20 o/o	600	5,845 2,772 2,460 1,972	18,52 9,60 8,50 6,99	1,2
Linters de coton gonflés dans liqueur de Schweizer	500	6,686 5,705 3,773 1,831	40,61 34,28 23,43 12,48	1,15

Il est enfin utile de faire une remarque au sujet des dénominations d'« hydrate de cellulose » et d'« hydracellulose » qui sont souvent données à la cellulose mercerisée. C'est une mauvaise terminologie qui peut prêter à confusion. Ces noms ont été introduits pour distinguer les celluloses régénérées de combinaisons fortement gonflées — comme les alcalicelluloses — ou ayant perdu leur structure fibreuse par dissolution — comme les soies artificielles — des hydrocelluloses, produits mal définis, résultant de l'hydrolyse partielle des celluloses. Les premières ne sont pas douées d'un pouvoir réducteur notable, au contraire des secondes. Seules les premières correspondent au type cellulose mercerisée.

Or la cellulose mercerisée et la cellulose ordinaire, peuvent être obtenues absolument anhydres par dessiccation dans le vide phosphorique. A l'état anhydre, elles possèdent la même composition centésimale et les mêmes propriétés chimiques ; l'aptitude réactionnelle semble seule plus marquée pour la cellulose mercerisée ; ces deux variétés correspondent uniquement à des structures cristallines différentes, ainsi que le montrent les diagrammes de diffraction de rayons X (6).

Autrement dit, la cellulose ordinaire et la cellulose mercerisée sont deux variétés dimorphiques de la cellulose, au même titre que la calcite et l'aragonite sont deux variétés dimorphiques du carbonate de calcium, ou mieux, suivant l'exemple de M. Duclaux (50), le phosphore blanc et le phosphore rouge deux variétés dimorphiques du phosphore douées de solubilité différentes. On vient de voir dans le présent chapitre que la différence de structure se traduit, en dehors d'un diagramme de rayons X différent, par la fixation d'une quantité différente d'eau d'hydratation.

CHAPITRE V

L'ACTION DES SOLUTIONS D'ACIDES ACÉTIQUE, FORMIQUE ET ORTHOPHOSPHORIQUE SUR LA CELLULOSE

Le plus grand nombre de travaux relatifs à l'action des acides sur la cellulose se rapporte soit à la dégradation de la cellulose, soit à la formation de dérivés de substitution.

La cellulose mise en présence de solutions aqueuses d'acides subit une dégradation se traduisant par une coupure des chaînes cellulosiques avec fixation d'eau. En opérant avec des acides concentrés et à chaud, il est possible de transformer quantitativement la cellulose en glucose. Une action plus ménagée conduit à des corps mal définis, mais certainement moins condensés que la cellulose, qui ont reçu le nom d'hydrocellulose.

Avec les acides azotique, sulfurique et perchlorique très concentrés il semble se former des esters cellulosiques, mais ces dérivés de substitution s'obtiennent généralement en présence d'un déshydratant (acide sulfurique, anhydride phosphorique, etc.).

Dans ces dernières années il a été possible de se rendre compte que la cellulose pouvait également former des produits d'addition avec les acides. C'est le cas pour l'acide azotique et l'acide perchlorique qui fournissent respectivement les composés d'addition $2C^6H^{10}O^5 \cdot NO^3H$ et $2C^6H^{10}O^5 \cdot ClO^4H$ (16) (17). Ces composés donnent lieu à l'apparition de diagrammes de diffraction de rayons X différant de celui de la cellulose.

Il a paru intéressant de vérifier si cette propriété de for-

mation d'acidecelluloses pouvait être étendue à d'autres acides que ceux qui viennent d'être signalés. Il était, en outre, intéressant de se rendre compte si cette propriété était en relation avec la force de l'acide étudié.

Etude du système cellulose ordinaire-eau-acide acétique.

L'étude a été abordée à l'aide de l'acide acétique, acide faible ne déterminant qu'une hydrolyse insignifiante de la cellulose. Effectivement, l'indice d'iode d'une cellulose de linters de coton ayant séjourné 24 heures dans une solution d'acide acétique à 830 g. par litre, à 20°, ne s'est élevé que de 1,85 à 2,05.

TABLEAU X

*Action des solutions d'acide acétique
sur la cellulose ordinaire.*

Température : 20-22°. Temps de contact : 24 heures.

Concentration de la solution d'acide acétique initiale g. C ² H ⁴ O ² /litre	Composition des prélèvements	
	Molécules C ² H ⁴ O ² I C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	Molécules H ² O I C ⁶ H ¹⁰ O ⁵
505	9,808	35,41
	6,976	25,21
	5,589	20 26
	4,241	15,46
	3,270	12,02
633	10,04	22,48
	8,349	18,78
	7,006	15,79
	5,879	13,29
	3,627	8,35
830	16,79	16,19
	12,07	11,79
	9,95	9,936
	5,61	5,583

La méthode d'étude du système cellulose-acide acétique a été encore celle décrite au chapitre II. La durée de contact entre la cellulose et la solution d'acide acétique était de 24 heures, à une température comprise entre 20° et 22°. Dans les divers prélèvements, l'acide acétique était dosé volumétriquement à l'aide d'une solution de potasse normale.

Les droites relatives aux diverses concentrations de l'acide

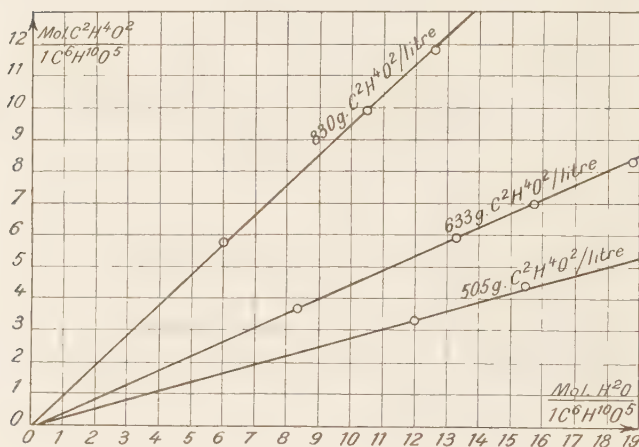


Fig. 11. — Variation de la composition des prélèvements pour diverses concentrations des solutions d'acide acétique (cellulose ordinaire).

acétique ne se coupant pas sur l'un des axes de coordonnées, l'extrapolation par le calcul jusqu'à l'un des axes n'a donc aucun sens. Les résultats sont traduits sur la figure suivante (fig. 11).

On remarque que les diverses droites ne paraissent pas avoir un point de concours commun. La cellulose fixerait, à la fois, de l'eau et de l'acide acétique et l'on a sans doute affaire à un mélange de cellulose hydratée et d'une combinaison d'addition de l'acide acétique. Cependant la combinaison d'addition d'acide acétique et de cellulose paraît en

proportion très faible dans le mélange, même avec de l'acide acétique assez concentré. Pour des concentrations supérieures en acide acétique la précision de la méthode devient insuffisante. Ces raisons font que si la formation d'une combinaison d'addition est probable elle est loin d'être complète et il est impossible de déterminer sa formule.

On remarquera, en outre, que la quantité d'eau fixée dans les solutions acétiques moyennement concentrées, est voisine d'une demi-molécule par groupe hexose ce qui confirme les résultats obtenus au chapitre précédent.

Etude du système cellulose-eau-acide formique.

Les mêmes conclusions sont applicables à l'étude de l'action des solutions d'acide formique sur la cellulose. Il est encore probable qu'il se forme une combinaison d'addition de l'acide formique et de la cellulose, mais elle se trouve en

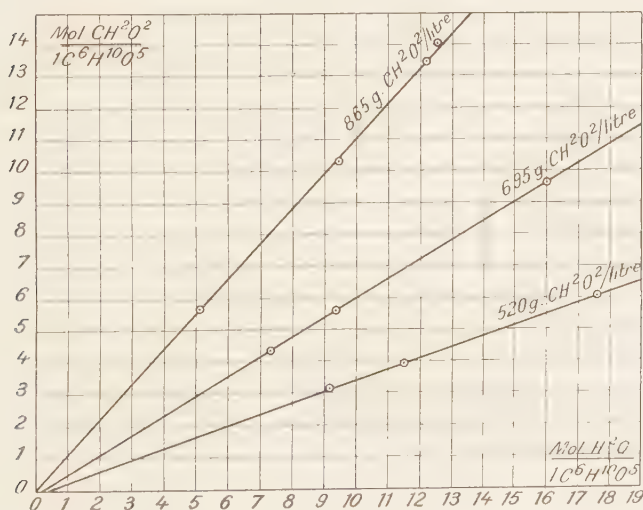


Fig. 12. — Variation de la composition des prélèvements pour diverses concentrations des solutions d'acide formique (cellulose ordinaire).

faible quantité et mélangée à la cellulose hydratée ce qui empêche encore de déterminer sa formule (fig. 12). La quantité d'acide formique fixé paraît cependant plus élevée que la quantité d'acide acétique additionné dans l'étude précédente. La quantité d'eau fixée est encore voisine de celle correspondant à l'hydratation de la cellulose ordinaire dans les solutions d'acide formique moyennement concentrées.

TABLEAU XI

Action des solutions d'acide formique sur la cellulose ordinaire. Temps de contact : 24 heures.

Température : 20-22°.

Concentration de la solution d'acide formique initiale g. CO^2H^2 /litre	Composition des prélèvements	
	Molécules CO^2H^2	Molécules H^2O
	$\frac{1}{1} \text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$	$\frac{1}{1} \text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$
520	9,651	28,10
	7,838	22,84
	6,054	17,66
	3,976	11,53
	3,123	9,18
695	13,13	21,84
	11,51	19,25
	9,587	16,03
	5,547	9,40
	4,336	7,34
865	14,05	12,53
	13,43	12,18
	10,29	9,40
	5,593	5,11

Dans ce cas aussi, un séjour de 24 heures dans une solution d'acide formique à 865 g. par litre n'entraîne qu'une élévation de l'indice d'iode de 1.85 à 2.00.

Il est possible de remarquer déjà que la force de l'acide paraît jouer un rôle dans la formation des combinaisons d'addition de la cellulose et des acides. L'étude suivante relative à l'action des solutions d'acide phosphorique confirme que la fixation d'acide croît avec la force de celui-ci. Il est également à noter dans ce sens que c'est avec l'acide azotique et l'acide perchlorique, acides forts, que des combinaisons ont été jusqu'ici seulement signalées.

Etude du système cellulose-eau-acide orthophosphorique.

L'étude de la fixation de l'acide phosphorique par la cellulose est particulièrement intéressante par suite de l'importance en chimie biologique des complexes de l'acide phosphorique et des sucres. La présence constante de phosphore dans un polyholoside voisin de la cellulose, l'amidon, a conduit même à considérer cette substance comme un complexe de complexes ayant pour molécules constitutives des groupes glucose et de l'acide phosphorique, ou des phosphates.

Enfin, dans le cas qui nous intéresse, l'acide phosphorique se prête particulièrement bien à l'étude envisagée car il ne possède qu'un atome d'hydrogène relativement fort et qu'il ne détermine en solution aqueuse qu'une hydrolyse assez peu marquée.

Cependant l'hydrolyse pouvant fausser les résultats déduits de l'application de la méthode des restes, il était nécessaire de déterminer le temps au bout duquel la fixation de l'acide phosphorique est totale, de manière à éviter de prolonger le temps de contact et d'accroître ainsi l'hydrolyse.

A cet effet, la fixation de l'acide phosphorique par la cellulose a été suivie en fonction du temps en utilisant la méthode de Vieweg, pour les concentrations moyennes, et la méthode d'extrapolation, pour les solutions concentrées.

Les résultats traduits sur la courbe ci-contre (fig. 13) montrent que la fixation d'acide orthophosphorique par la cellulose devient pratiquement constante après une durée de

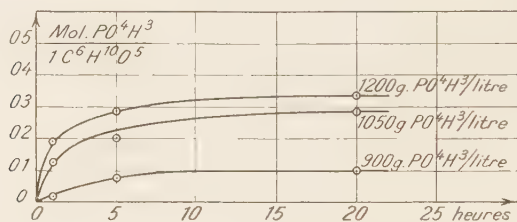


Fig. 13. — Fixation de l'acide orthophosphorique par la cellulose ordinaire en fonction du temps, pour diverses concentrations des solutions d'acide phosphorique.

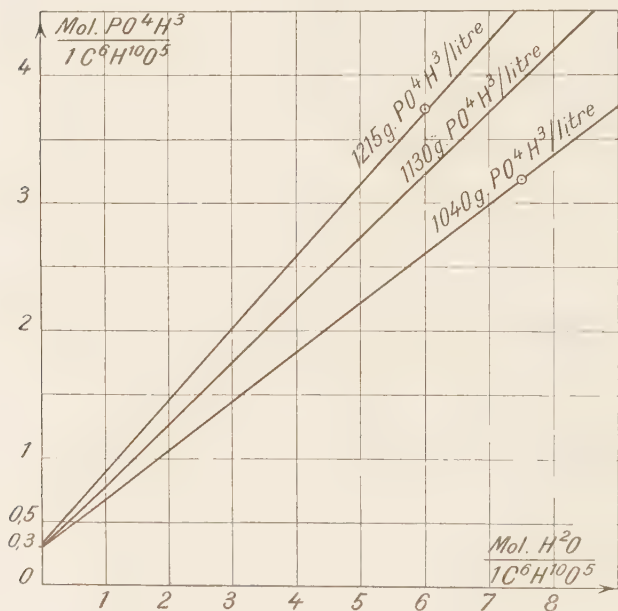


Fig. 14. — Variation de la composition des prélèvements pour diverses concentrations des solutions d'acide orthophosphorique (partie inférieure des droites) (cellulose ordinaire).

TABLEAU XII

Action de l'acide orthophosphorique sur la cellulose.
Température : 20°. Temps de contact : 5 heures.

Concentration de la solution d'acide ortho- phosphorique g. PO^4H^3 /litre	Composition des prélèvements		Quantité d'acide ortho- phosphorique fixée par la cellulose Molécules PO^4H^3 1 $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$
	Molécules H^2O	Molécules PO^4H^3	
	1 $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$	1 $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$	
837	34,80	9,75	0,057
	22,72	6,39	
	9,15	2,62	
	9 04	2,57	
936	28,88	9,65	0,097
	23,78	7,95	
	15,17	5,10	
	8,30	2,88	
990	9,05	3,09	
	31,83	11,81	0,124
	24,27	9,06	
	17,41	6,52	
	10,71	4,05	
1 080	7,35	2,79	
	38,37	17,45	0,21
	22,53	10,33	
	20,26	9,39	
	10,47	4,93	
1 110	7,78	3,62	
	26,27	12,57	0,22
	22,37	10,75	
	16,99	8,27	
	11,51	5,60	
1 180	6,85	3,39	
	29,33	16,96	0,25
	20,64	11,99	
	16,88	10,02	
	13,47	7,84	
1 215	7,25	4,32	
	29,70	17,57	0,29
	21,33	12,78	
	19,67	11,74	
	12,59	7,65	
	8,31	5,01	

TABLEAU XIII

Action de l'acide phosphorique sur la cellulose.
Température : 20°. Temps de contact : 15 heures.

Concentration de la solution d'acide ortho- phosphorique g. PO ³ H ³ /litre	Composition des prélèvements		Quantité d'acide ortho- phosphorique fixée par la cellulose Molécules PO ³ H ³ I C ⁶ H ¹⁰ O ⁵
	Molécules H ² O	Molécules PO ³ H ³	
	I C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	I C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	
635	41,62 31,75 22,73 12,40 10,28	7,18 5,47 3,93 2,16 1,80	0,026
745	30,27 23,61 15,18 13,25 10,78	6,77 5,28 3,43 3,00 2,45	0,059
870	32,11 21,60 14,87 8,92 7,55	9,54 6,47 4,44 2,69 2,32	0,083
990	33,78 24,84 17,94 13,14 6,85	12,39 9,25 6,72 4,97 2,65	0,26
I 040	26,96 26,24 16,76 13,59 7,53	10,96 10,74 6,94 5,67 3,17	0,30
I 130	22,52 17,94 11,33 12,72	11,29 9,06 5,83 6,49	0,30
I 215	20,12 17,50 11,97 10,36 5,98	12,00 10,50 7,30 6,33 3,73	0,32

contact de 15 heures. C'est ce temps qui a été adopté, dans les expériences suivantes, pour la détermination de la formule de la combinaison d'addition formée par l'acide orthophosphorique et la cellulose de linters de coton. Au bout de ce temps, l'indice d'iode ne s'est élevé que de 1,85 à 2,90 sous l'action d'une solution d'acide orthophosphorique à 1.300 g. par litre, à 20°. Pour cette même durée la perte, en produits solubles, de la cellulose de linters de coton varie de 1 0/0 dans l'acide orthophosphorique à 990 g. par litre à 2,7 0/0 dans l'acide à 1.300 g. par litre dans les conditions d'expériences. On a, en outre, établi la courbe de fixation de l'acide phosphorique par la cellulose pour une durée de contact de cinq heures.

Les droites représentant la variation de composition des prélèvements effectués en cours d'essorage, pour diverses concentrations des solutions d'acide orthophosphorique, convergent sensiblement sur l'axe des teneurs en acide phosphorique à partir d'une concentration de 1 040 g. d'acide phosphorique par litre, pour un séjour de 15 heures de la cellulose dans la solution (fig. 14).

Ce résultat montre qu'il se forme dans les solutions concentrées d'acide orthophosphorique un composé d'addition de la cellulose de formule $3C^6H^{10}O^5 \cdot PO^4H^3$. L'existence de ce composé se traduit, autrement, par un palier d'absorption constante sur la courbe représentant la variation de la quantité d'acide phosphorique fixé en fonction de la concentration initiale de ses solutions (fig. 15). Sur cette figure on a également indiqué la variation de la quantité d'acide phosphorique fixé au bout de 5 heures. On remarquera que les deux courbes tendent à se rejoindre pour une concentration supérieure à 1 200 g. d'acide phosphorique par litre, ce qui montre, à nouveau, que la fixation d'acide phosphorique par la cellulose est d'autant plus rapide que la concentration des solutions est plus élevée. Ce résultat est en accord avec ce

que l'on peut déduire de l'observation microscopique directe des fibres de cellulose plongées dans les solutions d'acide phosphorique à diverses concentrations.

Il est encore utile de signaler que, dans ce cas comme dans celui des alcalicelluloses, seule la région du palier d'absorption correspond à la quantité d'acide orthophosphorique réellement fixé par la cellulose, puisque le composé formé ne contient pas d'eau d'hydratation. Dans la région qui précède le palier, il est possible que l'on ait affaire à la fois à une

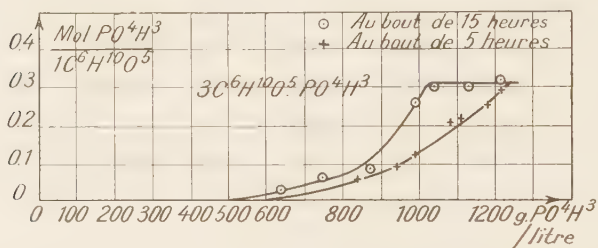


Fig. 15. — Variation de la quantité d'acide orthophosphorique fixé par la cellulose en fonction de la concentration des solutions d'acide orthophosphorique.

fixation d'acide phosphorique et d'eau par suite de la présence de cellulose non transformée en combinaison d'addition. Dans cette première région de la courbe, la fixation d'acide peut donc être inférieure à celle qui correspond à la réalité, la méthode utilisée ne permettant de déterminer dans le cas de la cellulose que la composition des combinaisons définies.

Pour les concentrations qui ont été étudiées ci-dessus, il est possible de régénérer, sans altération apparente, la cellulose de ses combinaisons phosphoriques par simple lavages à l'eau. Pour les concentrations supérieures, la fibre se dissout dans l'acide phosphorique, puis par addition d'eau se précipite sous forme grumeleuse, ce qui ne permet plus de

déterminer avec une précision suffisante la quantité d'acide fixé. Cependant, même pour les concentrations en acide phosphorique de l'ordre de 1400 g. par litre, la cellulose régénérée présente toujours le diagramme de rayons X de la cellulose ordinaire.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

LA FIXATION DES RÉACTIFS PAR LA CELLULOSE EST-ELLE UNIQUEMENT SUPERFICIELLE OU S'EFFECTUE-T-ELLE PAR TOUTE LA MASSE

Une hypothèse très en faveur — en particulier pour l'imbibition de la cellulose par l'eau — est que le réactif absorbé par la cellulose se trouve uniquement à la surface des cristallites ou micelles de ce corps.

Il y a d'ailleurs, peut-être, déjà là une extension hardie des conclusions fournies par l'interprétation des diagrammes de rayons X. On ne peut guère considérer, cependant, que comme un schéma souvent commode, le modèle de fibre cellulosique constitué par un paquet de cristallites parfaits, associés les uns aux autres suivant une orientation particulière. C'est certainement là une assimilation trop étroite de la cellulose à un corps cristallisé.

Il doit être beaucoup plus juste de considérer les fibrilles de cellulose comme un ensemble de faisceaux de longues chaînes dont la régularité d'assemblage se trouve réalisée sur certaines longueurs ; ce qui conduit à considérer ces portions de matière comme des cristallites. Mais il doit se trouver des régions des longues chaînes où la régularité d'arrangement se perd, pour se retrouver d'ailleurs ensuite ⁽¹⁾.

(¹) En définissant ainsi les cristallites ils ne s'identifient pas avec les micelles. Les micelles, qui correspondent aux paquets de chaînes dispersés dans les solutions cellulosiques peuvent contenir plusieurs régions jouant le rôle de cristallites.

A ce point de vue les diagrammes de rayons X ne peuvent renseigner que sur ce que Meyer et Mark (6) ont très justement appelé la « partie cristallisée » de la cellulose. Mais il existe, à côté, une partie amorphe qui a été entrevue par de nombreux auteurs. Il est vraisemblable que cette distinction entre partie cristallisée et partie amorphe, jouissant cependant des mêmes propriétés, n'est pas valable et résulte seulement de la régularité ou de la non-régularité dans le parallélisme des mêmes chaînes cellulosiques.

Cette conception doit d'ailleurs s'étendre à d'autres corps de constitution comparable, tels que les fibres musculaires ou les cheveux.

Partant de la notion de cristallites dans la fibre de cellulose, certains auteurs (8) ont voulu mettre en garde contre les « pseudo-rapports stœchiométriques » que l'on peut observer dans la détermination des formules des combinaisons d'addition de la cellulose. Pour eux, les valeurs trouvées ne seraient que l'expression du rapport du nombre d'oxhydriles extérieurs aux cristallites (ou aux micelles) au nombre total d'oxhydriles contenus dans ces éléments de structure.

L'hypothèse d'une fixation superficielle, et, par suite, de pseudo rapports stœchiométriques, ne paraît cependant pas satisfaisante dans le cas de la fixation de la soude ou de l'acide nitrique par la cellulose qui donnent lieu à plusieurs rapports stœchiométriques nettement définis.

Il semble aussi satisfaisant d'envisager l'existence réelle de combinaisons d'addition de la cellulose du type « combinaisons moléculaires ». De telles combinaisons sont, en effet, fréquentes dans la chimie des glucides ; il suffirait de citer l'hydrate de glucose $C^6H^{12}O^6 \cdot H^2O$.

• Les alcalicelluloses.

L'étude des diagrammes de diffraction des alcalicelluloses de ramie a été effectuée par divers auteurs. En particulier des études très soignées sont dues, d'une part à Hess et

Trogus (34), d'autre part à Susich et Wolf (42). Ces auteurs ont montré la possibilité d'obtenir plusieurs diagrammes de diffraction de rayons X par action de solutions de soude de concentrations variables sur la ramie.

Les études directes de la première partie de ce travail ayant été effectuées avec des linters de coton, nous avons suivi l'action des solutions de soude de concentrations croissantes sur les linters de coton à l'aide des diagrammes de diffraction de rayons X.

Les faits observés sont en accord avec ceux décrits par Hess et Trogus (34).

On distingue également avec les linters de coton un premier diagramme de diffraction dans la région du premier palier de la courbe d'absorption précédemment donnée (alcalicellulose I de Hess et Trogus) et correspondant à l'alcalicellulose $2C^6H^{10}O^5 \cdot HONa$. Puis un deuxième diagramme de diffraction à partir du second palier (alcalicellulose II de Hess et Trogus) correspondant à l'alcalicellulose $3C^6H^{10}O^5 \cdot 2HONa$. Le passage de l'un des diagrammes à l'autre s'observe pour la zone de concentration située à peu près à égale distance des deux premiers paliers.

Après le deuxième palier le diagramme de diffraction de rayons X ne paraît plus varier de manière sensible, ainsi que l'ont observé Hess et Trogus, bien que la quantité de soude fixée croisse encore et finalement atteigne une valeur constante correspondant à l'alcalicellulose $C^6H^{10}O^5 \cdot HONa$.

Ce fait est à rapprocher de celui observé par K. Andress (16) lors de la fixation de l'acide nitrique par la cellulose. Cet auteur a constaté que les deux composés $2C^6H^{10}O^5 \cdot NO^3H$ et $C^6H^{10}O^5 \cdot NO^3H$ donnent le même diagramme de diffraction de rayons X ; ce qui lui fait considérer le second comme un produit résultant d'une adsorption d'acide nitrique par le premier.

Ces anomalies pourraient néanmoins se comprendre si dans le cas des dérivés d'addition cellulosiques, et dans l'état

actuel des techniques, le diagramme de diffraction n'était pas caractéristique de la combinaison chimique définie, mais seulement du squelette fondamental du réseau comme c'est le cas pour les cheveux ou la soie.

Il y a en effet une différence fondamentale entre les corps cristallisés proprement dits et la cellulose. Dans le cas des corps cristallisés, une combinaison est caractérisée par une maille qui ne contient que les atomes constituant la combinaison. Dans le cas des combinaisons d'addition de la cellulose on ne doit pas oublier que le dérivé se forme par diffusion de la solution saline entre les chaînes, si bien que la disposition de celles-ci doit se trouver conditionnée, à la fois, par les molécules additionnées et par l'eau-mère qui se trouve entre les chaînes. Ceci est particulièrement le cas pour les alcalicelluloses dont les diagrammes de diffraction de rayons X ne peuvent être obtenus qu'en présence d'un excès d'eaux-mères ⁽¹⁾.

Il est possible de donner une image très schématique de la cellulose en la présentant comme un cloisonnage à trois dimensions ; la structure des parois des cellules délimitées par ce cloisonnage dépendra effectivement des molécules additionnées par la cellulose, mais les dimensions et la forme des cellules elles-mêmes peuvent être imposées, dans le cas des composés d'addition, par la solution de remplissage.

Si l'on remarque que les diagrammes de la cellulose et de ses dérivés ne contiennent qu'une trentaine de taches distinctes, la plupart assez diffuses, malgré le nombre important d'atomes renfermés dans la maille, il est fort probable que le diagramme d'un dérivé d'addition (encore moins riche en taches d'interférences) reflétera tout autant, sinon

⁽¹⁾ A ce sujet, il est bon de signaler que les détails fondamentaux des diagrammes se trouvent à peine altérés (superposés aux effets de diffraction du carbonate de sodium) par séchage à l'air, puis dans un courant de gaz carbonique sec, des fibres imprégnées d'eaux-mères ayant donné le diagramme II.

plus, la nouvelle disposition des parois des cellules que la structure même de ces parois, dont le squelette fondamental est d'ailleurs resté inchangé. En particulier, une fois les dimensions et la forme des cellules imposées par la solution de remplissage, une addition régulière de molécules simples sur les oxhydriles des chaînes ne modifiant en rien les équidistances des plans réticulaires principaux, n'aura aucune répercussion sur la disposition des taches d'interférences.

Autrement dit, il est très possible de concevoir que l'aspect du diagramme de diffraction sera plutôt conditionné par la nature et la concentration des eaux-mères imprégnant les chaînes que par les quelques molécules fixées sur elles.

On voit, ainsi, qu'une introduction de solution dans le réseau modifiant l'écartement des chaînes cellulosiques se traduira par une modification du diagramme de diffraction sans que cela implique nécessairement que la solution soit entrée en réaction avec les groupes glucose et qu'il se soit formé un dérivé d'addition.

Inversement, une introduction de réactif dans la maille, avec fixation régulière de molécules sur les oxhydriles de chaînes, pourra n'avoir qu'une répercussion sur l'intensité de certaines taches de diffraction, sans modifier l'aspect du diagramme, si l'imbibition par le réactif n'a rien changé à la disposition des chaînes cellulosiques. Cette répercussion qui portera principalement sur les taches non équatoriales peut encore être atténuée par suite du halo et du voile produits sur les diagrammes par le réactif en excès.

Cette explication semble assez bien cadrer avec les faits observés lors de la fixation de la soude par la cellulose, ainsi qu'avec ceux signalés par K. Andress (16) lors de la fixation de l'acide nitrique.

Elle paraît recevoir une confirmation dans l'étude du gonflement de la cellulose par les alcalis. L'importance du gonflement dans ce cas est hors de proportion avec la variation du réseau, ce qui ne fait pas douter de sa nature intermicel-

laire. Cependant, il est vraisemblable que la variation intramicellaire s'effectuera, si elle a lieu, en liaison avec celle intermicellaire. Effectivement, les deux diagrammes I et II des alcalicelluloses correspondent à deux singularités de la courbe de gonflement de la cellulose en fonction de la concentration des solutions alcalines (57) (fig. 16) ⁽¹⁾. Le diagramme I correspond à un maximum de la courbe de gonflement, le diagramme II correspond à un gonflement sensiblement constant de la cellulose, malgré l'accroissement

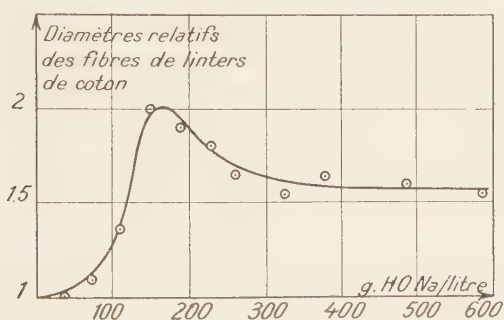


Fig. 16. — Accroissement de diamètre des fibres de linters de coton par action de diverses solutions de soude.

de concentration des solutions sodiques où elle est plongée.

Cette manière de voir explique également les modifications de diagrammes des alcalicelluloses par séchage sur l'anhydride phosphorique (42) ou par lavage à l'alcool (34) (43), sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir un départ hypothétique d'eau d'hydratation. La variation résulte alors seulement d'une variation de dimension des cellules du réseau par élimination de l'eau qu'il contient.

L'étude de l'hydratation de la cellulose, qui va être envisagée maintenant, rentre encore dans le cadre de l'explication

⁽¹⁾ La détermination de l'accroissement de diamètre des fibres ne peut pas servir de mesure absolue pour le gonflement, elle suffit néanmoins pour des mesures relatives.

qui est proposée. Cette fixation d'eau, mise en évidence dans le chapitre IV de la première partie, ne se traduit effectivement par aucun changement appréciable du diagramme de diffraction de rayons X. C'est vraisemblablement aussi le cas, lors de la fixation de l'acide orthophosphorique.

Les hydrates de cellulose.

Les résultats déduits de l'application de la méthode des restes modifiée conduisent à envisager, comme il a été vu, la fixation d'une certaine quantité d'eau d'hydratation pendant le gonflement de la cellulose.

Or il est très souvent admis, comme il a été également indiqué, que l'action de l'eau sur la cellulose est uniquement d'ordre intermicellaire. Cette hypothèse s'appuie surtout sur le fait que les diagrammes de diffraction de la ramie ne présentent pas de modifications lors du gonflement.

Mais s'il est logique d'admettre qu'une modification du diagramme de diffraction de rayons X, et, par suite, du réseau, correspond à l'introduction d'un réactif à l'intérieur de celui-ci, la conclusion inverse ne peut être valable qu'à la condition que les dimensions de la maille soient telles que l'introduction d'un réactif amène nécessairement une modification du réseau.

Ce n'est certainement pas le cas pour la cellulose. Les dimensions du réseau déduites des diagrammes de diffraction de rayons X et les écarts entre les chaînes cellulosiques dans les schémas qui ont été donnés sont tels que l'introduction de quelques molécules d'eau dans la maille peut s'effectuer sans altérer ses dimensions (59).

Par contre, l'étude des combinaisons d'addition de la cellulose avec les alcalis, avec l'acide nitrique ou avec les bases organiques montre nettement une modification des dimensions du réseau. Or, pour que ces combinaisons se forment il faut *nécessairement* que les solutions des corps addition-

TABLEAU XIV

Effets produits par l'action des solutions de soude sur la cellulose.

Concentration des solutions de soude g./litre	Quantité de soude fixée (24 heures)	Gonflement (24 heures)	Diagramme de Rayons X
0 (eau pure)	0 (hydrate de cellulose)	1	Cellulose ordinaire
↓	croît	croît	↓
140	↓	Maximum 2,0	Alcalicellulose I
↓	2 $C^6H^{10}O^5 \cdot HONa$	décroît	↓
190	croît	↓	Alcalicellulose II
↓	3 $C^6H^{10}O^5 \cdot 2HONa$	1,65	
300	↓		
330	croît		
↓	4 $C^6H^{10}O^5 \cdot 3HONa$	sensiblement constant	ne se modifie sensiblement plus
370	croît		
400	↓		
↓	$C^6H^{10}O^5 \cdot HONa$	1,6	
550	constante		

nés aient diffusé, tout d'abord, entre les chaînes cellulosiques. Il semble assez anormal que l'eau ne puisse pas faire ce que font ses solutions.

Il est, en outre, assez juste d'envisager une grande affinité de la part de la cellulose pour l'eau. Par suite du nombre élevé d'oxhydriles qu'elle contient, l'insolubilité de la cellulose dans l'eau est un phénomène anormal. Comme l'a indiqué M. Duclaux (50), la longueur des chaînes cellulosiques ne peut pas être retenue comme un argument suffisant en faveur de l'insolubilité de la cellulose, car, en effet, si l'at-

traction mutuelle des chaînes par les oxhydriles croît avec leur longueur, il en est de même pour l'action de l'eau.

Le gonflement de la cellulose dans l'eau et dans les solutions salines peut très bien être considéré comme résultant d'une véritable dispersion de l'eau dans la cellulose, analogue à une solubilité. Cette dispersion s'accompagne, en effet, d'un dégagement de chaleur et donne lieu comme il a été vu à des associations du type hydrate entre le solvant et le corps dissous.

Un autre argument contre la fixation uniquement superficielle de l'eau est la différence de vitesse d'hydratation des diverses celluloses dans les solutions salines, ainsi que cela ressort des études précédentes. Si le phénomène n'intéressait que les oxhydriles extérieurs des micelles, il semble que la saturation devrait être rapide pour chaque cellulose. On a trouvé, au contraire, de grosses différences entre la cellulose de linters de coton, la cellulose de ramie et la cellulose animale.

Il est enfin bien connu que dans un cas analogue, celui des alumino-silicates désignés sous le nom de zéolithes, l'introduction d'eau dans le réseau n'amène aucun changement notable du diagramme de diffraction de rayons X ⁽¹⁾.

Il devenait alors intéressant de comparer les diagrammes de diffraction des diverses celluloses gonflées d'eau. Mais il est difficile de suivre l'hydratation progressive de celluloses placées dans des atmosphères à teneur en eau croissante, car, par suite de l'impossibilité d'appliquer correctement la règle des phases, il est malaisé de définir avec certitude à quoi correspondent les équilibres atteints.

Il est beaucoup plus commode de suivre par pesée en même temps qu'à l'aide des diagrammes de diffraction de

(1) Dans un autre cas pourtant simple, celui des sels SO^4Ca et $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ la modification du diagramme de Rayons X ne porte surtout que sur les interférences faibles assez éloignées de la tache centrale. Elle est si peu importante qu'elle avait échappé aux premiers chercheurs (W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* **14** (1931), p. 85).

rayons X, la dessiccation progressive de diverses celluloses préalablement fortement gonflées d'eau.

On a utilisé à cet effet le dispositif expérimental décrit au chapitre II de la première partie. Les temps de pose étant de l'ordre de dix minutes, pour obtenir des clichés étudiables mais différant néanmoins nettement les uns des autres, ainsi que pour pouvoir effectuer des pesées ayant un sens, il a été nécessaire d'opérer avec une épaisseur de cellulose assez forte (0 mm. 8 à 1 mm.). De cette manière la dessiccation de la cellulose n'est pas trop rapide. Par contre, les interférences des diagrammes sont assez larges, elles permettent cependant de suivre sans ambiguïté l'évolution des images de diffraction.

Déshydratation de la cellulose de coton.

Les linters de coton ont été laissés 24 heures en présence d'eau. Au bout de ce temps, ils ont été essorés très sommairement et placés dans la petite cuve qui permet de les exposer aux rayons X et de les peser. Les diagrammes de diffraction ont été effectués de quart d'heure en quart d'heure; entre chaque diagramme, la cuve a été pesée pour déterminer le poids d'eau restant dans le coton. Le poids d'eau moyen imprégnant le coton entre deux pesées a ensuite été ramené à 100 g. de cellulose.

Les diagrammes, qui ont été effectués dans des conditions identiques d'exposition, de développement et de reproduction sont donnés sur la planche I.

Pour une teneur en eau de 340 o/o, on constate tout d'abord que seule l'interférence la plus intense (A_3^0 de la ramie ⁽¹⁾) est nettement visible à l'intérieur du halo de diffraction de l'eau. Sur les négatifs les autres cercles d'interférence sont à peine discernables, en particulier, le cercle correspondant à l'interférence A_1^{IV} de la ramie qui est pourtant assez intense dans le diagramme de la cellulose ordinaire.

(¹) Notation suivant K. R. ANDRESS (16).

Au cours de la dessiccation, le cercle correspondant à l'interférence A_1^v apparaît progressivement, il est nettement visible pour une teneur en eau de l'ordre de 200 o/o. On assiste ensuite à la disparition progressive du halo de diffraction de l'eau qui cesse d'être perceptible à partir d'une teneur en eau de 25 o/o, en même temps que se précisent les cercles correspondant aux interférences A_1^0 et A_2^0 de la ramie.

Tels que, ces résultats sont difficiles à interpréter; l'atténuation de certaines interférences de la cellulose pouvant être attribuée à l'effet de masse de l'eau en excès. La comparaison avec ceux obtenus lors de la dessiccation d'autres variétés de cellulose est beaucoup plus intéressante.

*Déshydratation de la cellulose animale
et de la cellulose biosynthétique.*

La cellulose animale et la cellulose biosynthétique étaient particulièrement intéressantes à étudier car elles présentent une particularité remarquable.

Telle qu'elle se trouve sur l'animal vivant, la tunique du Tunicier est gorgée d'eau. L'eau représente plus de 98 o/o de la masse totale de la tunique; l'épaisseur de celle-ci est fréquemment supérieure à 1 cm. Abandonnée à l'air, elle se dessèche spontanément et son épaisseur tombe au-dessous du demi-millimètre; il est, ensuite, absolument impossible de réobtenir le gonflement initial, même par un séjour de plus d'un mois dans l'eau.

Ces phénomènes sont identiques pour la cellulose d'*Acetobacter xylinum*. Telle qu'elle est extraite de son milieu de culture la membrane est souvent épaisse d'un demi-centimètre; après séchage son épaisseur ne dépasse pas le dixième de millimètre, et il est impossible de la gonfler à nouveau.

La déshydratation de la membrane d'*Acetobacter xylinum*, simplement lavée à l'eau, a été suivie à l'aide des rayons X.

On ne distingue tout d'abord que le halo de diffraction de l'eau. Cependant le cercle de diffraction le plus intense de la cellulose A_3^0 (dû aux plans contenant les chaînes de groupes glucose) commence à être perceptible lorsque la teneur en eau est encore de l'ordre de 2.000 o/o de cellulose. Ce résultat montre la constance remarquable de l'écartement des plans de chaînes cellulosiques même dans la cellulose gorgée d'eau.

On assiste ensuite comme pour le coton, et pour sensiblement les mêmes teneurs en eau, à l'apparition et à la précipitation des cercles d'interférence A_1^{IV} , A_1^0 et A_2^0 , puis à la disparition du halo de diffraction de l'eau.

La cellulose d'*Acetobacter xylinum* desséchée a été ensuite replacée dans l'eau pendant huit jours (elle est alors peu gonflée et humectée de 200 o/o d'eau). Son diagramme de diffraction présentait toutes les interférences de la cellulose, superposées au diagramme de diffraction de l'eau.

La même étude a été effectuée avec de la Tunicine (cellulose animale de *Polycarpa varians*) séchée puis pulvérisée finement et placée huit jours dans l'eau. Il est remarquable de noter que pour sensiblement la même teneur en eau que le coton, au départ des essais précédents (375 g. d'eau pour 100 g. de cellulose), toutes les interférences de la cellulose sont alors visibles (en particulier le cercle d'interférence A_1^{IV}) superposées au halo de diffraction de l'eau. Au cours de la dessiccation on n'observe que la disparition progressive du halo de diffraction de l'eau (Planche I).

On ne peut s'empêcher de rapprocher ces observations de celles tirées de l'étude directe au chapitre IV. La cellulose de de coton fixant de l'eau d'hydratation et la tunicine n'en fixant sensiblement pas, il est vraisemblable que l'affaiblissement plus important pour le coton que pour la tunicine des interférences correspondant, en particulier, aux plans réticulaires coupant l'axe des chaînes est dû à l'introduction de l'eau dans le réseau de la cellulose.

Déshydratation de la cellulose de ramie.

Avec la ramie les observations sont plus délicates. Une ramie peu blanchie et donnant des effets d'orientation particulièrement nets, n'a présenté que des différences insensibles dans le diagramme de rayons X même lorsque le diagramme était effectué en arrosant la fibre par un filet d'eau, la ramie ayant séjourné préalablement plusieurs jours dans l'eau. Cependant comme cette cellulose contenait encore visiblement des éléments étrangers (lignine, gommés) pouvant s'opposer à la pénétration de l'eau et maintenir mécaniquement la structure, les conclusions qu'on en pourrait tirer sont douteuses (Planche II).

Par contre, une ramie parfaitement blanchie, mais donnant des effets d'orientation moins nets, et ayant servi aux études du chapitre IV donnait par imbibition de trois jours dans l'eau un affaiblissement des interférences non-équatoriales comparable à celui qui a été observé pour le coton.

Pour terminer, il faut signaler que l'étude de la déshydratation de la cellulose de coton ou de ramie préalablement mercerisée, puis gonflée d'eau, a donné une série de diagrammes comparables à ceux obtenus avec la cellulose ordinaire.

En présence d'un fort excès d'eau (320 g. d'eau pour 100 g. de cellulose) seuls les cercles correspondant aux interférences équatoriales intenses sont visibles à côté du halo de diffraction de l'eau. Les autres interférences se précisent au cours de la dessiccation. En même temps le halo de diffraction de l'eau s'affaiblit pour cesser d'être visible quand la cellulose ne contient plus que 30 g. d'eau 0/0 de cellulose.

Enfin les diagrammes de diffraction effectués avec de la cellulose ayant séjourné plusieurs jours dans des solutions de pyridine, d'hyposulfite de sodium, d'acide acétique ou d'acide formique n'ont montré aucune modification dans la

position des taches, comme lorsque l'on opère avec de l'eau pure. Ce ne sont donc pas ces réactifs qui sont responsables de la fixation d'eau d'hydratation, par suite d'un accroissement des dimensions du réseau, dans les études de la première partie de ce travail (Planche III).

Conclusions.

De ces résultats on peut conclure, en accord avec les observations de Katz et Mark (53), que l'action de l'eau n'altère pas d'une manière sensible les dimensions du réseau de la cellulose. En particulier l'étude de la cellulose biosynthétique montre avec quelle netteté la distance des plans de chaînes reste bien définie même en présence d'un poids d'eau égal à 20 fois celui de la cellulose.

Comme l'ont indiqué les deux auteurs précédents, le gonflement de la cellulose est certainement de nature intermicellaire. Cependant par suite des dimensions importantes du réseau on ne peut pas en conclure qu'il en est uniquement de même pour l'imbibition (52).

En accord avec les résultats obtenus directement dans la première partie et vraisemblablement avec les aspects des diagrammes de diffraction des diverses celluloses gonflées d'eau, il semble plus exact de considérer l'action de l'eau sur la cellulose comme donnant lieu :

1° A une introduction d'eau entre les chaînes cellulosiques, avec hydratation de la cellulose par un petit nombre de molécules d'eau. Cette fixation s'effectue vraisemblablement dans le plan des chaînes de groupes hexose ce qui explique l'intensité et la persistance de netteté des interférences dues à ces plans, même en présence d'un excès considérable d'eau ;

2° A un gonflement intermicellaire, n'ayant également aucune répercussion sur le diagramme de diffraction de rayons X puisqu'il ne fait qu'écarter les paquets de chaînes les uns des autres.

La différence de comportement des diverses celluloses vis-à-vis de l'eau peut également se comprendre en invoquant le degré de régularité *de l'ensemble* des chaînes cellulosiques constituant les diverses celluloses (¹).

La cellulose animale et la cellulose de bactérie, qui fournissent des diagrammes de diffraction de rayons X particulièrement nets, représentent, dans le cas de la cellulose, le type cristallin le plus parfait, par suite de l'assemblage régulier des chaînes cellulosiques dans presque toute la masse. L'arrangement parfaitement régulier de la cellulose animale assurerait une imperméabilité plus grande à cette variété de cellulose qu'aux linters de coton qui présentent, *dans l'ensemble de la masse*, une régularité moins grande dans la disposition des chaînes; la « partie cristalline », *au sens où elle a été définie au début de ce chapitre*, étant moins importante dans le coton. La ramie se situerait intermédiairement.

Ces considérations paraissent en accord avec celles que Mlle Dobry et M. Duclaux (56) ont déduit de la teinture des dérivés cellulosiques. L'aptitude à la teinture diminue effectivement lorsque la qualité cristalline s'accroît.

La combinaison cellulose-acide orthophosphorique.

Ainsi qu'il ressort de l'étude directe effectuée au chapitre V, la cellulose et l'acide phosphorique peuvent donner une combinaison d'addition de formule $3C^6H^{10}O^5 \cdot PO^4H^3$. L'action des solutions d'acide phosphorique sur la cellulose a été suivie à l'aide de l'observation microscopique et des rayons X.

L'étude microscopique montre que le gonflement des linters de coton faible (1/2 diamètre) dans les solutions de concentration inférieure à 1.200 g. d'acide phosphorique par litre

(¹) Il s'agit ici de la régularité dans l'ensemble de la fibre due à l'importance de la partie cristalline et non, bien entendu, de la régularité dans les régions jouant le rôle de cristallite ou dans l'assemblage des cristallites entre eux.

croît ensuite très rapidement avec la concentration ⁽¹⁾. La vitesse de gonflement s'accroît d'une manière analogue. Ainsi, le gonflement limite n'est atteint qu'en une dizaine d'heures dans les solutions de concentration inférieure à 1.100 g. d'acide phosphorique par litre, alors qu'il suffit de 5 minutes pour que le gonflement atteigne 3 diamètres dans une solution à 1.450 g. d'acide phosphorique par litre. A ce moment, le contour des fibres cesse presque d'être perceptible; on ne distingue plus que la structure spiralee des fibres et quelques témoins de lumen central (fig. 17).

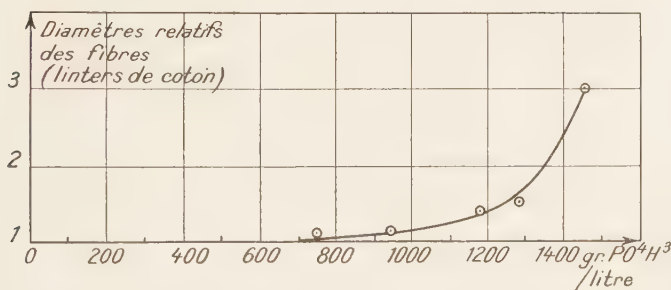


Fig. 17. — Accroissement de diamètre des fibres de linters de coton par action de diverses solutions d'acide orthophosphorique.

Des résultats du même ordre ont été obtenus avec la ramie blanchie; l'accroissement de diamètre des fibres est encore plus considérable qu'avec le coton, cependant le gonflement est plus lent, ce qui doit encore tenir à la nature cristalline plus parfaite de la ramie.

L'observation microscopique de l'action des solutions moyennement concentrées d'acide orthophosphorique sur la ramie et le coton, montre, en outre, nettement que l'action se propage de l'extérieur vers l'intérieur de la fibre.

L'étude aux rayons X n'a, par contre, montré, pour le coton aussi bien que pour la ramie, aucune modification apparente du diagramme de rayons X, même après un séjour

(1) Voir la note p. 73.

de plusieurs jours de la cellulose dans une solution d'acide orthophosphorique à 1130 g. par litre. L'action de l'acide phosphorique ne se traduit que par un affaiblissement considérable du diagramme. Ce n'est qu'en doublant le temps de pose par rapport à la cellulose imprégnée d'eau que l'on peut distinguer sur les diagrammes les interférences autres que l'interférence A_3^0 de la ramie.

Par lavages à l'eau, le diagramme de la cellulose ordinaire réapparaît, sans que se soit produit le phénomène de mercerisation (Planches II et III).

En résumé, malgré le gonflement considérable des fibres cellulosiques et malgré la formation d'un composé d'addition, le diagramme de la cellulose imprégnée d'acide orthophosphorique ne paraît pas subir d'autres modifications qu'un affaiblissement considérable.

Il s'ensuit que dans ce cas, ni le gonflement, ni la fixation d'acide phosphorique ne paraissent altérer la distance des chaînes fondamentales de groupes hexose dans les régions jouant le rôle de cristallites. L'affaiblissement semble dû à la diminution et à l'écartement de ces régions par suite d'une dispersion, analogue à une solubilité, dans la solution phosphorique.

Cet exemple souligne encore l'insuffisance des diagrammes de diffraction de rayons X pour l'étude des combinaisons d'addition de la cellulose. Cette étude ne peut être effectuée avec certitude que d'une manière directe, par détermination de leur composition.

CHAPITRE II

ESSAI SUR LA CONSTITUTION DES COMBINAISONS D'ADDITION DE LA CELLULOSE

Dans son traité *Die Chemie der Zellulose*, K. Hess (41) a déjà souligné le rapprochement qu'il était possible de faire entre les combinaisons d'addition de la cellulose et les combinaisons métalloorganiques de Pfeiffer (54).

Il est utile de rappeler que Pfeiffer a tenté de faire rentrer les combinaisons d'addition des corps organiques et des corps minéraux, ainsi que celles des corps organiques entre eux, dans la systématique de Werner. Il a été conduit, en particulier, à envisager l'atome d'oxygène de l'oxhydrile alcoolique comme atome central des complexes résultant de l'addition des acides, des bases ou des sels sur les alcools ; l'atome d'oxygène passe alors de la bivalence à la tri ou tétracoordinence, comme l'atome d'azote passe de la trivalence à la tétracoordinence dans les sels d'ammonium.

Très récemment, M. G. Urbain (55) a montré l'intérêt qu'il y a, au point de vue de la systématique générale, à considérer les composés de la chimie organique comme des complexes du carbone formés d'agrégats de molécules simples, les atomes de carbone admettant, le plus souvent la tétracoordinence.

A ce sujet, il a fait remarquer l'analogie frappante existant entre les complexes parfaits minéraux et les corps organiques, d'une part, les sels doubles minéraux, les complexes imparfaits et les combinaisons d'addition des corps organiques d'autre part.

Les complexes parfaits sont doués d'une stabilité remarquable ; en solution aqueuse, ils ne subissent d'autre décomposition que celle due à l'ionisation, alors que la plupart des combinaisons d'addition organiques, comme les sels doubles, sont dissociées au sein de l'eau en leurs molécules constitutives et ne se forment que dans des limites de concentration bien déterminées.

A ce point de vue les combinaisons d'addition de la cellulose sont de ce dernier type ; elles s'apparentent, par ailleurs, aux très nombreuses combinaisons d'addition que donnent les mono et polyalcools — en particulier les sucres — avec les acides, les bases et les sels neutres.

L'indifférence vis-à-vis de la nature acide ou basique des molécules additionnées rapproche encore les combinaisons d'addition de la cellulose de celles des alcools.

Si l'on reprend l'hypothèse suivant laquelle la formation d'un composé d'addition précède celle d'un dérivé de substitution, on remarquera que c'est particulièrement le cas pour la cellulose. La cellulose donne effectivement des combinaisons d'addition avec les acides nitrique et perchlorique avant de former des éthers-sels. Elle fixe la soude au sein de ses solutions aqueuses, mais peut donner un sel de sodium par action du sodium métallique au sein de l'ammoniac liquide ; le dérivé sodé de la cellulose doit, d'ailleurs, prendre naissance intermédiairement dans la méthylation de la cellulose, par le sulfate diméthylique en présence de soude.

Il est probable que la formation d'un composé d'addition place déjà les atomes en positions favorables pour la formation ultérieure du dérivé de substitution, ce qui conduit effectivement à considérer les combinaisons d'addition de la cellulose, et plus généralement celles des alcools, avec les acides et les bases comme des complexes imparfaits dont l'atome d'oxygène des oxhydriles joue le rôle d'atome central, comme cela a été supposé par Pfeiffer.

Mais il est alors frappant de remarquer que, malgré la

présence de trois oxhydriles *théoriquement libres* dans la cellulose par groupe hexose, les combinaisons d'addition de ce composé correspondent au maximum à la formule $C^6H^{10}O^5.1A$, alors qu'il serait logique d'attendre une formule du type $C^6H^{10}O^5.3A$.

Si l'on se reporte cependant au schéma de chaîne cellulosique donné par Haworth (12) on remarquera qu'il satisfait parfaitement bien au rapport stœchiométrique maximum des combinaisons d'addition de la cellulose (Fig. 1).

Dans ce modèle de cellulose, constitué par des chaînons β -glucose « trans sans tension », les groupes hexose qui dessinent, ainsi que les intervalles compris entre eux, des hexagones réguliers, sont disposés de telle manière que, pour chaque groupe glucose, deux oxhydriles sur trois sont disposés en regard d'oxhydriles du groupe glucose suivant, et peuvent être considérés comme bloqués mutuellement par une liaison oxonium analogue à celle qui joue dans la formation des combinaisons moléculaires.

Avec un tel schéma, un seul oxhydrile par groupe hexose se détache donc nettement des deux autres ; il est aisé d'admettre que c'est ce seul oxhydrile qui participe à la formation des combinaisons d'addition de la cellulose, ce qui explique le rapport stœchiométrique maximum 1/1.

Le schéma de Haworth, qui offre déjà l'avantage de ne pas altérer l'angle des valences du carbone et satisfait à la valeur de la période de fibre déterminée à partir des diagrammes de diffraction de rayons X, permet donc, en outre, de mieux comprendre la formation des combinaisons d'addition de la cellulose. Devant l'incertitude des méthodes de détermination de la position des atomes dans maille de cellulose, il mérite à tous égards d'être pris en considération.

ADDENDUM

Le présent travail était entièrement rédigé lorsque MM. K. Hess et O. Schwarzkopf (61) ont publié un mémoire relatif à la fixation de la soude et de l'eau par la cellulose. Leurs conclusions s'opposant à l'existence de combinaisons définies entre la cellulose et la soude, ainsi qu'entre la cellulose et l'eau, je suis obligé de revenir sur leur méthode, qui a déjà fait l'objet d'une étude sommaire au chapitre III (29) (30) (31).

Je prends acte, en premier lieu, de l'accord expérimental satisfaisant existant entre mes résultats analytiques (37) (44) et ceux de MM. K. Hess et O. Schwarzkopf relativement à la courbe de fixation de la soude par la cellulose (fixation réelle, *du point de vue de la formation de composés chimiques définis*, d'après mes études, fixation apparente, d'après les leurs).

Le désaccord se ramène donc à une pure question d'interprétation des résultats fournis par la méthode des restes. Ce désaccord se comprend aisément si l'on considère les moyens qui ont été mis en œuvre, de part et d'autre, pour interpréter les résultats analytiques.

Je soulignerai donc que, dans la première partie de ce travail, il n'y a pas d'autre hypothèse que celle qui se trouve implicitement énoncée dans la définition de l'espèce chimique définie. J'ai adopté la définition généralement admise, à savoir qu'une *espèce chimique définie est une substance dont la composition satisfait à des rapports simples entre les constituants et reste constante lorsque les conditions de milieu varient entre certaines limites*; dans le cas présent,

les conditions de milieu se rapportent, à température constante, aux concentrations des solutions dans lesquelles les combinaisons d'addition prennent naissance.

L'utilisation des points de concours des droites, dans la méthode des restes, pour définir les espèces chimiques, n'a pas d'autre signification que celle qui vient d'être énoncée ci-dessus ; c'est celle que j'ai classiquement adoptée. *Elle conduit à des résultats très simples dans le cas de la cellulose*, comme il a été possible de s'en rendre compte.

Par contre, MM. K. Hess et O. Schwarzkopf déduisent leurs conclusions de l'adjonction au système cellulose-eau-soude d'un quatrième constituant ; le chlorure de sodium. Il ne s'agit donc déjà plus du système ternaire : cellulose-eau-soude, mais bien d'un *système quaternaire* : cellulose-eau-soude-chlorure de sodium.

L'étude d'un tel système quaternaire nécessiterait, *en toute rigueur*, pour la traduction des résultats analytiques, un système de trois axes de coordonnées, en rapportant les poids d'eau, de soude et de chlorure de sodium à un poids constant de cellulose.

Il est, en effet, bien connu que, *d'une manière générale*, un système quaternaire ne peut pas être considéré, ainsi que l'ont fait MM. K. Hess et O. Schwarzkopf, comme la superposition de deux systèmes ternaires.

MM. K. Hess et O. Schwarzkopf ont donc introduit dans leur argumentation une hypothèse qu'ils n'ont pas justifiée. Elle consiste à admettre que les propriétés du système quaternaire cellulose-eau-soude-chlorure de sodium, relatives à la fixation de la soude par la cellulose, résultent de la superposition des propriétés des deux systèmes partiels cellulose-eau-soude et cellulose-eau-chlorure de sodium, étudiés en ne tenant pas compte chaque fois d'un constituant du système quaternaire.

De plus, en ne tenant pas compte du point de concours des droites dans le système cellulose-eau-soude et en arrêtant

leurs extrapolations en des points autres, ces auteurs considèrent comme soude et eau fixées des quantités supplémentaires et variables d'eaux-mères qui n'intéressent pas la formation des combinaisons définies.

Dans ces conditions, j'estime que leurs critiques relatives à la formation des combinaisons définies indiquées ne reposent sur aucun argument positif.

Il serait, d'ailleurs, extrêmement surprenant que les perturbations apportées par l'absorption au sens de Langmuir et les équilibres de Donnan, — dont les grandeurs restent d'ailleurs inconnues — (29) permettent d'obtenir, comme l'accuse l'expérience, dans 7 cas différents des rapports strictement stœchiométriques.

RÉSUMÉ

1° L'étude d'un certain nombre de combinaisons d'addition de la cellulose, avec la soude, les acides ou l'eau, a été effectuée en utilisant une méthode s'apparentant, par sa technique, à la « méthode des restes » et dont les conditions d'utilisation ont été discutées.

2° L'action des solutions de soude sur la cellulose détermine, suivant leur concentration, la formation d'un certain nombre de composés d'addition ne contenant pas d'eau d'hydratation. La méthode utilisée a permis de confirmer l'existence des deux alcalicelluloses : $2C^6H^{10}O^5.HONa$ et $C^6H^{10}O^5.HONa$ et de mettre en évidence l'existence probable de deux autres alcalicelluloses : $3C^6H^{10}O^5.2HONa$ et $4C^6H^{10}O^5.3HONa$. Les domaines d'existence de ces combinaisons d'addition ont été définis.

3° L'étude des systèmes cellulose-eau-hyposulfite de sodium et cellulose-eau-pyridine a permis de montrer que la cellulose peut fixer de l'eau d'hydratation. La cellulose ordinaire donne un hydrate de formule $2C^6H^{10}O^5.H^2O$ et la cellulose mercerisée un hydrate de formule $C^6H^{10}O^5.H^2O$. La vitesse de formation de ces hydrates paraît dépendre de l'origine de la cellulose, et plus particulièrement de sa nature cristalline. Elle est grande pour la cellulose de linters de coton, elle est extrêmement lente pour la cellulose animale.

4° L'acide acétique et l'acide formique, acides faibles, ne se fixent qu'en très faible quantité sur la cellulose au sein de leurs solutions aqueuses. Par contre, par action des solutions aqueuses d'acide orthophosphorique sur la cellulose,

il se forme une combinaison d'addition de formule $3C^6H^{10}O^5 \cdot PO^4H^3$. La fixation d'acide phosphorique ne détermine pas la mercerisation de la cellulose.

5° L'emploi des diagrammes de diffraction de rayons X en vue de la recherche des combinaisons d'addition de la cellulose a été discuté. Il résulte de ce travail que les diagrammes ne paraissent traduire principalement que la déformation du réseau due à l'imbibition des chaînes cellulosiques par les réactifs utilisés et que, s'ils peuvent être un guide précieux pour la détection des composés d'addition cellulosiques, ils ne permettent, à eux seuls, en aucun cas, d'affirmer ou d'infirmer l'existence d'une combinaison moléculaire. Leurs conclusions doivent être obligatoirement recoupées par une étude directe.

En particulier, l'eau et l'acide orthophosphorique s'introduisent entre les chaînes cellulosiques sans modifier d'une manière décelable leurs positions respectives. Cette particularité est vraisemblablement due aux grandes dimensions du réseau de la cellulose qui se comporte en partie, à ce point de vue, comme les zéolithes.

6° Enfin on a montré que les formules des combinaisons d'addition de la cellulose s'accordent remarquablement bien avec le schéma de chaîne cellulosique donné par Haworth, dans lequel deux oxhydriles, sur trois, par groupe glucose peuvent être considérés comme dissimulés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BERTHELOT. — *Bull. Soc. Chim.*, **48** (1872), p. 9.
- (2) Mme Y. KHOUVINE, G. CHAMPETIER et R. SUTRA. — *C. R.*, **194** (1932), p. 208.
- (3) SPONSLER et DORE. — Colloid Symposium Monograph New-York (1926), p. 174 et d'après W. N. HAWORTH (12), *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), p. 1940.
- (4) HERZOG. — *Pulp and paper Magazine*, **24** (1926), p. 694 ; *J. phys. Chem.*, **30** (1926), p. 457 ; HERZOG et JANCKE. *Z. phys. Chem.*, **139** (1928), p. 235.
- (5) K. ANDRESS. — *Z. phys. Chem.* (B), **2** (1929), p. 380.
- (6) MEYER et MARK. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **61** (1928), p. 593.
- (7) G. BERTRAND et BENOIST. — *Bull. Soc. Chim.*, **33** (1923), p. 1451 ; **35** (1924), p. 58.
- (8) R. WILLSTATTER et L. ZECHMEISTER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **62** (1929), p. 722.
- (9) L. ZECHMEISTER et TOTH. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **64** (1931), p. 854.
- (10) W. N. HAWORTH et H. MACHEMER. — *J. Chem. Soc.* (1932), p. 2270.
- (11) M. BERGMANN et H. MACHEMER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **63** (1930), pp. 316, 2304.
- (12) W. N. HAWORTH. — Constitution of Sugars. E. Arnold et Co. Londres (1929).
- (13) J. MERCER d'après K. HESS (41).
- (14) J. H. GLADSTONE. — *J. Chem. Soc.*, **5** (1852), p. 17.
- (15) F. R. DEHNERT et W. KONIG. — *Cell. Chem.*, **5** (1924), p. 107 ; **6** (1925), p. 1.
- (16) KNECHT. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **37** (1904), p. 549 ; K. R. ANDRESS. *Z. Phys. Chem.*, **136** (1928), p. 279.
- (17) K. ANDRESS et REINHARDT. — *Z. Phys. Chem.*, **151** (1930), p. 425.
- (18) J. R. KATZ et J. C. DERKSEN. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **56** (1931), pp. 736, 746.
- (19) B. RASSOW et L. WOLF. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **62** (1929),

- p 2949; B. RASSOW et M. WADEWITZ. *J. Prakt. Chem.*, **106** (1923), p. 266.
- (20) W. VIEWEG. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **40** (1907), p. 3876; **41** (1908), p. 3269; **57** (1924), p. 1917.
- (21) HEUSER, NIETHAMMER et BARTUNEK. — *Cell. Chem.*, **6** (1925), pp. 13, 19.
- (22) P. KARRER et K. NISHIDA. — *Cell. Chem.*, **5** (1924), p. 69.
- (23) S. LIEPATOFF. — *Koll. Zeit.*, **36** (1925), p. 148; *J. Soc. Chim. Russe*, **62** (1930), p. 1785.
- (24) M. M. TSCHILIKINE. — *J. Chim. appl. Russe*, **2** (1929), p. 739.
- (25) J. S. RUMBOLD. — *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), p. 1013.
- (26) A. L. BERNOUILLI, M. SCHENK et W. HAGENBUCH. — *Helv. Chim. Acta*, **13** (1930), p. 3257.
- (27) PERCIVAL, CUTHBERTSON et HIBBERT. — *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), p. 3257.
- (28) S. M. NEALE. — *Chemistry Industry*, **50** (1931), p. 177.
- (29) K. HESS, C. TROGUS et O. SCHWARTZKOPF. — *Z. phys. Chem. (A)*, **162** (1932), p. 187.
- (30) O. SCHWARTZKOPF. — *Cell. Chem.*, **12** (1931), p. 33.
- (31) O. SCHWARTZKOPF. — *Z. Elektrochem.*, **38** (1932), p. 353.
- (32) J. D'ANS et A. JAGER. — *Cell. Chem.*, **6** (1925), p. 137.
- (33) G. V. SUSICH et W. W. WOLF. — *Z. phys. Chem. (B)*, **8** (1930), p. 221.
- (34) K. HESS et C. TROGUS. — *Z. phys. Chem. (B)*, **11** (1931), p. 381.
- (35) M. MATHIEU. — *Trans. Faraday's Soc.*, **29** (1933), p. 122.
- (36) SCHREINEMAKERS. — *Z. phys. Chem.*, **11** (1893), p. 81. Voir également les traités classiques, par ex. : P. JOB. Les méthodes physiques appliquées à la chimie (Doin, Paris) (1926), p. 119.
- (37) G. CHAMPETIER. — *C. R.*, **195** (1932), p. 499.
- (38) M. BERGMANN et H. MACHEMER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **63** (1930), pp. 316, 2304.
- (39) WINTERSTEIN. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **26** (1893), p. 362.
- (40) R. O. HERZOG et W. JANCKE. — *Z. phys. Chem.*, **139** (1928), p. 235.
- (41) Voir K. HESS. — *Chemie der Zellulose* (Leipzig), 1928.
- (42) G. V. SUSICH et W. W. WOLF. — *Z. phys. Chem. (B)*, **8** (1930), p. 221.
- (43) C. TROGUS et K. HESS. — *Cell. Chem.*, **13** (1932), p. 81.
- (44) G. CHAMPETIER. — *C. R.*, **192** (1931), p. 1593.
- (45) G. SCHWALBE. — *Z. angew. Chem.*, **21** (1908), pp. 400, 1321;

- W. A. DAVIES et J. EYRE. — *Proc. Roy. Soc. (A)*, **104** (1923), p. 512 ; H. EDGE. — *Chemistry Industry*, **48** (1929), p. 118.
- (46) S. E. SHEPPARD et P. T. NEWSOME. — *J. phys. Chem.*, **34** (1) (1930), p. 1158.
- (47) A. R. URQUART et A. M. WILLIAMS. — *J. Text. Inst.*, **15** (1924), pp. 133, 433, 559 et **16** (1925), p. 155 ; d'après *Brit. Chem. Abst.*, **128** (2) (1925), pp. 780, 781.
- (48) L. BALLS. — *Studies of quality in Cotton* (Londres) (1928).
- (49) G. CHAMPETIER. — *C. R.*, **195** (1932), p. 280.
- (50) J. DUCLAUX. — Etat colloïdal de la cellulose et de ses dérivés. Rapport sur les hydrates de carbone. *10^e Conférence Internationale de Chimie* (1930), p. 214.
- (51) K. H. MEYER. — *Naturwiss*, **42** (1928).
- (52) J. R. KATZ. — *Proc. Acad. Sci. Amst.*, **27** (1924), p. 505.
- (53) J. R. KATZ et H. MARK. — *Z. phys. Chem.*, **115** (1925), p. 385.
- (54) P. PFEIFFER. — *Organische Molekülverbindungen* (Stuttgart), (1927).
- (55) G. URBAIN. — La coordination des atomes dans la molécule et la symbolique chimique (Paris, Hermann et Cie), 1933.
- (56) Mlle DOBRY et J. DUCLAUX. — *Bull. Soc. Chim. (4)*, **51** (1932), p. 1172.
- (57) Comparer aux mesures de gonflement de HEUSER et BARTUNEK (21).
- (58) C. TROGUS et K. HESS. — *Z. phys. Chem.*, **14** (1931), p. 387.
- (59) Voir par exemple H. MARK. — *Physik und Chemie der Cellulose* (Julius Springer, Berlin) (1932).
- (60) G. CHAMPETIER. — *C. R.*, **196** (1933), p. 930.
- (61) K. HESS et O. SCHWARZKOPF. — *Z. phys. Chem. (A)* **163** (1933), p. 395.
-

TABLE DES MATIÈRES

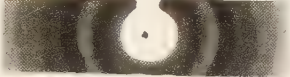
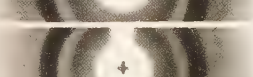
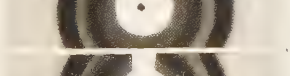
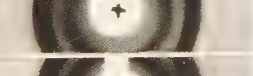
	Pages
<i>Introduction</i>	1
La définition de la cellulose.	3

PREMIÈRE PARTIE

<i>Chapitre premier.</i> — Les études antérieures sur les combinaisons d'addition de la cellulose	12
<i>Chapitre II.</i> — Méthodes expérimentales et produits utilisés.	17
<i>Chapitre III.</i> — Les combinaisons d'addition de la cellulose et de la soude.	27
<i>Chapitre IV.</i> — L'hydratation de la cellulose.	40
<i>Chapitre V.</i> — L'action des solutions d'acides acétique, formique et orthophosphorique sur la cellulose.	56

DEUXIÈME PARTIE

<i>Chapitre premier.</i> — La fixation des réactifs par la cellulose est-elle uniquement superficielle ou s'effectue-t-elle par toute la masse.	68
<i>Chapitre II.</i> — Essai sur la constitution des combinaisons d'addition de la cellulose	85
<i>Addendum</i>	88
<i>Résumé</i>	91
<i>Bibliographie</i>	93

Tunicine pulvérisée imbibée d'eau	Eau pour cent de cellulose	Linters de coton imbibés d'eau
	350	
	300	
	250	
	190	
	130	
	100	
	65	
	40	
	25	
	14	
	0	



Sèche.

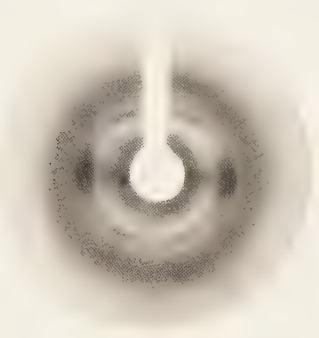


Imbibée d'eau (4 jours).

Ramie peu blanchie.



Sèche.

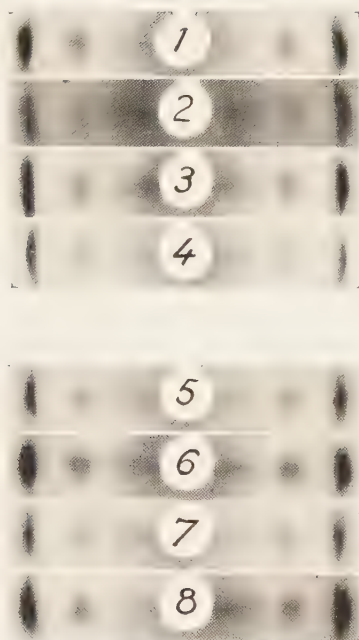


Imbibée d'eau (4 jours).

Ramie très blanchie.



Ramie imbibée d'acide orthophosphorique.
(100 g. par litre) (30 heures)
Radiations du cuivre filtrées sur 1/100 mm. de nickel.
 $d = 26 \text{ mm.}$



1. Ramie sèche.
2. Ramie imbibée d'acide orthophosphorique (100 g./litre-30 heures).
3. La même lavée à l'eau (imbibée d'eau).
4. La même séchée.
5. Ramie imbibée d'une solution de pyridine (500 g./litre-8 jours).
6. Ramie imbibée d'une solution d'hyposulfite de sodium (500 g. par litre-8 jours).
7. Ramie imbibée d'une solution d'acide formique (600 g. par litre-4 jours).
8. Ramie imbibée d'une solution d'acide acétique (600 g. par litre-4 jours).

Cu K_{α} $d = 53 \text{ mm.}$

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Infra-Rouge et constitution chimique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 21 Mars 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

